

Próba haloformowa

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 6
listopad/grudzień 2020
349 (LXV) indeks 354562
CENA 27,50 zł
(w tym 8% VAT)

PŁATKI ŚNIEGU
i ich tajemnice



DEZYNFEKCJA
w czasie pandemii

ZADANIA
z 52. Międzynarodowej
Olimpiady Chemicznej

Doświadczenia

- Dwa kwasy
– proste reakcje oscylacyjne
- Analiza chemiczna
– przygotowanie próbki biologicznej

Symbolika, wzory, produkcja okiem chemika

BOMBKI I OZDOBY





Nowość 2020!

- 380 zadań, doświadczeń, testów
- 9 bloków tematycznych
- Rozwiązania i wskazówki!



Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł

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



Szanowni Państwo!

W miarę rozwijania się pandemii Covid-19 dają się zauważyć normalne, z racji konstrukcji naszego mózgu, próby racjonalizacji obecnej sytuacji, a nawet szukania w niej elementów pozytywnych. Przypomnijmy choćby opublikowane w kwietniu, kiedy pandemia nie zebrała jeszcze tak tragicznego żniwa, słowa naszej laureatki nagrody Nobla, Olgi Tokarczuk: „dla mnie już od dłuższego czasu świata było za dużo. Za dużo, za szybko, za głośno. (...) Martwię się tylko, kiedy pomyślę o tych wszystkich, którzy stracili pracę.” Tak wysokiej ceny my, nauczyciele, na ogół nie musimy płacić, jesteśmy zawsze potrzebni, choć dowiedzieliśmy się także, że zdalne nauczanie jest trudniejsze i o wiele bardziej czasochłonne niż tradycyjne. Zdalne wykładanie stało się oczywiście także moim udziałem, zamieniłem więc kredę i tablicę na tablet graficzny i nagrywane prezentacje multimedialne. I ku mojemu zdumieniu dostrzegłem w tym także pewien element pozytywny – nowa forma wykładów skłoniła mnie bowiem do głębokiego przemyślenia i często zmodyfikowania dotychczasowej ich treści i kompozycji. Sądzę, że nie jest to tylko moje doświadczenie...

Świąteczny numer „Chemii w Szkole” powinien napaść optymizmem także poprzez treść jego stworzonych na miarę tego uroczystego czasu artykułów – o bombkach postrzeganych oczami chemika, pióra p. dr Joanny Kurek, czy o pięknie płatków śniegu i tajemnicach ich struktury, autorstwa p. mgr inż. Anny Marii Tryba. Kolejne efektowne (o każdej porze roku) reakcje oscylacyjne opisuje p. mgr Marek Ples, a p. Daria Pietrzyk i p. dr Justyna Piechocka pokażą, jak ważny jest i jak może być ciekawy sam w sobie proces przygotowania rzeczywistej, złożonej próbki do analizy chemicznej. Chciałbym też zwrócić Państwa uwagę na wyjątkowo wnikliwe studium reakcji haloformowej, pióra p. mgr inż. Damiana Mickiewicza, które z pewnością zainteresuje wszystkich nauczycieli chemii. Skoro mowa o chemii organicznej – poznajmy też mało znany zapewne polski wątek w życiorysie Kurta Aldera, tak – współautora reakcji Dielsa-Aldera. Nie zapominajmy jednak (jeszcze) o wirusie SARS-CoV-2 – p. mgr Amanda Kulpa-Koterwa przypomni nam, czym on jest i pomoże się przed nim uchronić.

Życząc Państwu zdrowia i spokoju.



Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Nic nie jest pewne, nawet... płyn odkażający
- Materiał na ochronne maseczki – bawełna czy jedwab?
- Aluminium, które się nie męczy
- Synteza diamentów w temperaturze pokojowej
- Czyli czujnik wykrywania glifosatu

6 Blaski świątecznych ozdób oczami chemika • Joanna Kurek

13 Za ile CO₂ odpowiada smartfon? • Newseria

14 O pięknie ukrytym w płatkach śniegu

• Anna-Maria Tryba

Pierwszy portret płatka śniegu został opublikowany w 1555 roku przez Olaus Magnusa – szwedzkiego arcybiskupa w jego książce *Historia de gentibus septentrionalibus* (Historia północnego plemienia). Książka zawierała rozdział zatytułowany *de Variis figuris nivium* (Różne figury śniegu), w którym po raz pierwszy zobrazowano płatki śniegu. Publikacja ta jednak bardziej przypominała bajkę o śniegu niż obiektywny opis płatków.



19 Dezynfekcja w dobie pandemii COVID-19

• Amanda Kulpa-Koterwa

Olimpiady i konkursy

22 52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna.

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW – Zadania teoretyczne. Cz. 2

• Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

Metodyka i praktyka szkolna

33 Okiem egzaminatora • Stefan Siedlecki

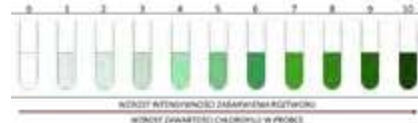
34 Próba haloformowa • Damian Mickiewicz

39 Kurt Alder • Rafał Simon, Marta Wąsik

50 Między biologią a chemią – przygotowanie próbki biologicznej do analizy chemicznej na przykładzie lizy komórkowej szpinaku

• Daria Pietrzyk, Justyna Piechocka

Analiza chemiczna na poziomie szkolnym polega zwykle na przeprowadzaniu reakcji charakterystycznych dla określonego składnika, np. konkretnego kationu lub anionu zawartego w badanym roztworze pojedynczej soli lub mieszaniny



46 Dwa kwasy – proste reakcje oscylacyjne i zaskakujące powiązania • Marek Ples

Interesującym przejawem samoorganizacji jest istnienie chemicznych reakcji oscylacyjnych. Mianem tym określa się grupę reakcji chemicznych, w których niektóre zależności koncentracji produktów i substratów od czasu nie mogą zostać opisane funkcją monotoniczną (rosnącą lub malejącą), lecz ich przebieg ma charakter oscylacji, powstających np. wskutek przełączania się układu między dwoma stanami stacjonarnymi.



CHASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 27,50 zł
(w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Agencja AS

NUMER 6 LISTOPAD/GRUDZIEŃ 2020

349 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) **Adres redakcji** ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa
Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 **Wydawca** Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com **Prenumerata** Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata-2021/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com **Skład i tkanie** ScanSystem.pl Ewa Szelażyńska **Druk i oprawa** Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

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

Nic nie jest pewne, nawet... **płyn odkażający**



Dla poparcia filozoficznej sentencji, iż „jedno jest pewne, że nic nie jest pewne” każdy zapewne mógłby podać sporo przykładów, nawet z dziedziny nauk ścisłych, gdzie po wiekach Newtonowskiego determinizmu spokój fizyków (i nie tylko) zburzył m.in. niejaki Henri Poincaré ideą chaosu jako dynamicznego zachowania, niezwykle wrażliwego na nawet minimalne zmiany wartości początkowych stanu układu. Dziś dla poparcia sentencji o totalnej niepewności możemy dodać jak najbardziej aktualny problem... składu płynów odkażających, działających niszcząco na wirusa SARS-CoV-2.

Jak słusznie pisze w swoim opracowaniu (s. 19) p. mgr Amanda Kulpa-Koterwa, cytując zalecenia Światowej Organizacji Zdrowia, jednym z zasadniczych składników płynów przeciwko SARS-CoV-2 jest alkohol –

etanol, propanol lub izopropanol o optymalnym stężeniu 60-80%. Od początku pandemii COVID-19 alkohol i mydło (czy też ogólnie – detergenty) to najczęściej powtarzające się słowa w opisach wirusobójczych mikstur i postępowań. Wszyscy w to uwierzyliśmy i wierzymy nadal.

Ale oto już po złożeniu artykułu Pani Amandy nadszedł dzień 2 grudnia 2020 r., kiedy to świat obiegła informacja o wniosku z badań przeprowadzonych na Uniwersytecie Brigham Younga (USA, stan Utah), iż... bezalkoholowe środki do dezynfekcji są równie skuteczne w usuwaniu SARS-CoV-2 z powierzchni, co produkty oparte na alkoholu... Popularne płyny odkażające do skóry i innych powierzchni zawierają zwykle czwartorzędowe chlorki amoniowe, np. chlorki benzalkoniowe, ale przypisywano im działanie bakteriobójcze oraz zabójcze raczej dla wirusów grypy i innych, wywołujących trywialne infekcje górnych dróg oddechowych.

Tymczasem badacze z Uniwersytetu Brigham Younga twierdzą, iż większość przetestowanych czwartorzędowych soli amoniowych usuwała 99,9 % procent wirusów SARS-CoV-2 w ciągu... 15 sekund (nawiasem mówiąc, alkoholowym środkiem odkażającym daje się na to czas 30 sekund). Używanie roztworów czwartorzędowych soli amoniowych miałyby tę przewagę nad alkoholowymi, że mogą być one stosowane w znacznie mniejszym stężeniu (0,2%) i przez to byłyby także mniej drażniące dla skóry.

Jeśli to odkrycie się potwierdzi, WHO będzie musiała zmienić, a raczej – rozszerzyć swoje rekomendacje. W oczekiwaniu na to pozostajmy jednak przy przepisie podanym w artykule Pani Amandy...

[1] <https://nt.interia.pl/raport-koronawirus/strona-glowna/news-bezalkoholowe-srodki-do-dezynfekcji-skutecznie-zabijaja-koro,nld,4891279>

[2] [https://www.journalofhospitalinfection.com/article/S0195-6701\(20\)30547-8/fulltext](https://www.journalofhospitalinfection.com/article/S0195-6701(20)30547-8/fulltext)

[3] <https://news.byu.edu/byu-study-alcohol-free-hand-sanitizer-just-as-effective-against-covid-19-virus-as-alcohol-based-versions>

Materiał na ochronne maseczki – bawełna czy jedwab?

Dopóki nie uwolnimy się od zagrożenia wirusem SARS-CoV-2, miejmy nadzieję – wkrótce za pomocą skutecznej i bezpiecznej szczepionki, powracać będzie temat optymalnej, i w zasadzie średniowiecznej w stylu ochrony przed tym złośliwym patogenem, czyli za pomocą maseczki. Wiadomo, że jednorazowe maseczki chirurgiczne i lepiej filtrujące KN95 są godne polecenia. Ze względu na ograniczenia w zapasach nieco też droższych maseczek KN95 na początku pandemii lekarze zakładali maseczki chirurgiczne na KN95, aby przedłużyć czas ich działania ochronnego. Chociaż dziś sytuacja pod względem zaopatrzenia w jednorazowe maseczki wydaje się znacznie lepsza, badania nad optymalnym materiałem ochronnym nadal trwają. (O polskich badaniach piszemy na str.45.)

Na Uniwersytecie w Cincinnati, w trakcie badań nad strukturą jedwabnych kokonów pochodzących od ciem, sprawdzono czy jedwabna maska może stanowić skuteczną zaporę przed aerozolem przenoszącym wirusy. Przesłanką do takiej hipotezy była hydrofobowość kokonów, a zatem i jedwabiu. Porównawcze badania wykonano także dla bawełny oraz polipropylenu i to jedwab okazał się najlepszym materiałem ochronnym przed kontaktem z SARS-CoV-2.

Co więcej, maseczki z niego sporządzone w najmniejszym stopniu utrudniają oddychanie i nie powodują reakcji alergicznych. Obie te zasadnicze właściwości jedwabne maseczki zachowują nawet po wielokrotnych praniach. I na koniec – jedwab łatwo ulega biodegradacji. Po medycznym zastosowaniu jedwabiu do produkcji nici chirurgicznych i (jak niedawno wykazano) także do odbudowy tkanek, wytwarzanie



z niego maseczek ochronnych byłoby kolejnym dowodem wyjątkowości tego materiału. Potwierdzenia wymagają jeszcze ewentualne antybakteryjne właściwości jedwabiu, które miałyby wynikać z diety jedwabników. W istocie udomowione jedwabniki jedzą liście morwy i w ten sposób pobierają zawarte w nich związki miedzi.

[1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-koronawirus/strona-glowna/news-najlepszy-material-do-robienia-maseczek-ochronnych,nld,4862717>

[2] <https://www.uc.edu/news/articles/n20929442/silk-could-be-homemade-solution-for-covid-19-prevention.html>

Aluminium, które się nie męczy



Mimo rozwoju technologii wytwarzania różnych nowych materiałów, aluminium pozostaje wciąż ważnym tradycyjnym materiałem, także jako składnik stopów, ze względu na jego lekkość i odporność na korozję dzięki pasywacji powierzchni przez ściśle przylegającą do niej warstwę trudno rozpuszczalnego tlenku glinu. Stopy takie używane są do produkcji zasadniczych części samolotów, pociągów, ciężarówek i samochodów osobowych. Jednak w metalu tym z czasem rozwijają się mikrostrukturalne defekty, wynikające z powtarzających się w trakcie

eksploatacji wewnętrznych naprężeń. Można to porównać do złamania metalowego spinacza po wielokrotnym jego wyginaniu w obie strony. Takie „zmęczenie materiału” może w końcu doprowadzić do jego potencjalnie katastrofalnej awarii i pozostaje bardzo poważnym problemem.

Australijscy naukowcy z Uniwersytetu Monash przeprowadzili badania, mające na celu wykrycie takich słabych punktów w stopach aluminium, w których tworzą się naprężenia i opracowanie takiej metody modyfikacji wyjściowej mikrostruktury metalu, aby podwyższyć jego mechaniczną trwałość. Opracowana procedura, polegająca na celowym wytworzeniu zaprogramowanych mikrostruktur w metalu i zastosowana do komercyjnych stopów na wczesnych etapach procesu ich zmęczenia, pozwoliła na osiągnięcie 25-krotnego wydłużenia czasu, w jakim glin pozostawał odporny na destrukcję. Co więcej, tak „poprawione” aluminium potrafiło samo uleczyć się ze swoich niedoskonałości. Wyniki tych prac zostały opublikowane w prestiżowym czasopiśmie *Nature Communications* [3].

[1] <https://nt.interia.pl/technauka/news-nowe-stop-y-aluminium-o-wlasciwościach-samoleczących,nld,4833091>

[2] <https://www.monash.edu/news/articles/monash-engineers-improve-fatigue-life-of-high-strength-aluminium-alloys-by-25-times>

[3] <https://www.nature.com/articles/s41467-020-19071-7>

Synteza diamentów w temperaturze pokojowej

W temperaturze pokojowej i pod atmosferycznym ciśnieniem diamenty są metastabilną (ale kinetycznie bardzo stabilną) odmianą alotropową węgla, podczas gdy najbardziej trwałą jest grafity. Przemiana grafitu w diament wymaga podwyższonej temperatury (powyżej 1000°C), a także podwyższonego ciśnienia, takiego jak panujące we wnętrzu Ziemi (ok. 150 km pod jej powierzchnią), gdzie w ciągu miliardów lat dochodziło do naturalnego tworzenia diamentów.

Choć może wydawać się to mało prawdopodobne, ostatnio australijskim naukowcom udało się opracować syntezę dwóch typów diamentów w temperaturze pokojowej, trwającą zaledwie kilka minut. Nie można było jednak zrezygnować z wysokiego ciśnienia, które wytworzono w urządzeniu do wytwarzania twardych materiałów, zwanego komórką z diamentowym kowadłem. Obrazowo rzecz ujmując, ciśnienie panujące w takim układzie było równoważne naciskowi wywieranemu przez 640 słoń afrykańskich na czubek bucika baletnicy.

Trzeba podkreślić, że diamenty te powstały dzięki szczególnemu rozkładowi i dynamice sił wytworzonych w układzie, a zatem otrzymanie w ten sposób sztucznego diamentu było niespodzianką. Próbkę tak otrzymanych diamentów poddano obserwacji pod mikroskopem elektronowym, odnajdując w jego strukturze fragmenty regularne i przy-



pominające kształtem rzeki elementy odmiany zwanej lonsdaleitem, znajdującej dotychczas w meteorytach i uznawanej za osobą odmianę polimorficzną węgla. Połączenie obu struktur w jednym kryształ może pomóc w zrozumieniu transformacji między nimi. Oczywiście sztuczne diamenty mają raczej techniczne zastosowanie.

[1] <https://nt.interia.pl/technauka/news-naukowcy-stworzyli-diamenty-w-temperaturze-pokojowej,nld,4866949>

[2] <https://edition.cnn.com/2020/11/19/world/diamonds-room-temperature-scli-intl-scn/index.html>

Czuły czujnik wykrywania glifosatu

Nowy tranzystor półprzewodnikowy na bazie polimerów może z większą dokładnością i czułością wykryć środek chwastobójczy w wodzie pitnej niż istniejące chipy czujników fluorescencyjnych na bazie hydrozolu. Szczegóły zostały opublikowane w *Chemistry-A European Journal*.

Czujnik jest specjalnie zaprojektowanym organicznym tranzystorem cienkowarstwowym opartym na półprzewodnikowych cząsteczkach politiofenu funkcjonalizowanego karboksylanem (P3CPT). Cechą szczególną tego konkretnego urządzenia jest to, że w przeciwieństwie do innych czujników na bazie sprzężonych polimerów, ten jest urządzeniem półprzewodnikowym, które może przewodzić prąd elektryczny po umieszczeniu w płynie.

Urządzenie, zaprojektowane przez Tsuyoshi Minami z Instytutu Nauk Przemysłowych Uniwersytetu Tokijskiego i współpracowników, działa po-

zez dodanie jonów miedzi, które wiążą się z cząsteczkami P3CPT. Gdy urządzenie jest umieszczone w wodzie zawierającej nawet najmniejszą ilość herbicydu glifosatu, jony miedzi opuszczają cząsteczki P3CPT i przyłączają się do cząsteczek glifosatu. Powoduje to wykrywalne zmniejszenie przepływu prądu elektrycznego przez urządzenie. Glifosat jest powszechnie stosowanym środkiem chwastobójczym w rolnictwie i istnieją obawy, że jego obecność w wodzie pitnej może być szkodliwa dla zdrowia ludzi.

Urządzenie jest tak czułe, że może wykryć zaledwie 0,26 części na milion glifosatu w wodzie pitnej. Urządzenia z konwencjonalnym chipem czujnika fluorescencyjnego, są w stanie wykryć do 0,95 części na milion glifosatu.

Źródło: <https://www.sciencedaily.com/releases/2020/12/201201124142.htm>

Blaski świątecznych ozdób oczami chemika

Bombki w kształcie kuli są symbolem ciągłości i powtarzania życia ludzkiego, nieskończoności, a także wiecznej natury Boga. Ich obecność na drzewku ma dać ludziom nadzieję, że wszystko na świecie toczy się według kosmicznego porządku i w pełnej harmonii.

Joanna Kurek

Nadchodzące zimowe miesiące nastrojają refleksyjnie, gdyż dobiega końca kolejny rok, obfity w różnorodne, w tym brzemienne dla każdego z nas zdarzenia. Czas ten kojarzy się też z nadchodzącymi Świątami Bożego Narodzenia oraz z tak przez większość z nas lubianym zwyczajem przystrajania żywego zielonego świerkowego drzewka – choinki. Pomimo upływu czasu, przemijania pokoleń, zmian kulturowych, globalizacji, postępu technicznego ten zwyczaj jest ponadczasowy i sprawia dużo radości. Skąd się wziął ów zwyczaj, a wręcz coroczna wielowiekowa tradycja zawieszania ozdób choinkowych i tych tradycyjnych szklanych bombek?

Okazuje się, że znany nam w Europie zwyczaj zdobienia drzewek świerkowych, tak popularnie nazywanych choinkami, czy przynoszenia do domu i zdobienia gałęzi różnych drzew, co ma miejsce w krajach bardziej egzotycznych, jest bardzo dawny. Już w starożytnym Egipcie, około 2000 lat p.n.e., przynoszono do domów w najkrótszy dzień roku zielone palmowe gałązki, które miały być symbolem triumfu życia nad śmiercią. Natomiast około 500 lat p.n.e. w starożytnej Grecji ludność przynosiła do domów gałązki oliwne i laurowe, które następnie zdobiono białymi i czerwonymi wstęgami, figami oraz małymi naczynkami z miodem, oliwą czy pieczywem. W kilkaset lat później, bo około 500 lat n.e. Wikingowie i ludy nordyckie, w dniach przesilenia zimowego umieszczali w swoich domach gałązki drzew iglastych (głównie sosny) oraz jemióły.

Zdobienie zielonych drzewek w okresie zimowym spłótło się z zainicjowaniem świąt Bożego Narodzenia, które zaczęto obchodzić dopiero w IV wieku. Z początku była to tradycja świecka, jednak z czasem nabrała wymiaru religijnego. W 354 roku została znaleziona pierwsza wzmianka o tym Świącie w rzymskim kalendarzu świąt i również z tego czasu pochodzi pierwszy wizerunek postaci Dzieciątka Jezus. Świąto to nie od razu przypadło na dzień 25 grudnia, daty były różne: 2 stycznia, 25 czy 28 marca i inne; na Bliskim Wschodzie i w Egipcie święta te obchodzono 6 stycznia, lecz ostatecznie oznaczono je datą 25 grudnia. Nie był to termin przypadkowy, gdyż w III i IV wieku najpowszechniejszy był kult perskiego boga Słońca Mitry – mitraizm, a jego urodziny obchodzono właśnie tego dnia, ponieważ od tego dnia począwszy Słońce wzbija się coraz wyżej i świeci dłużej (przesilenie zimowe).

W III wieku Rzymianie przyjęli tę religię jako państwową i zaczęli odchodzić święto „Niezwycięzonego Słońca” (*Solis invicti*). Chrześcijanie uczestniczący wówczas w tym święcie ustanowili swój odpowiednik – chrześcijańskiego Chrystusa, nazywanego „Słońcem Sprawiedliwości”. Ówczesne władze kościelne zdecydowały o przejęciu tradycyjnych obchodów tego Święta wraz z jego symboliką i dzień 25 grudnia ustanowiono Bożym Narodzeniem. Kościół w okresie jego konsolidacji instytucjonalnej pozostawał w ścisłej zależności od Imperium Rzymskiego.

Do Polski kalendarzowa data Świąt Bożego Narodzenia trafiła dopiero w X wieku. Od chwili, gdy zwyczaj ten zakorzenił się w obrządku starosłowiańskim, nazywano to święto Godami. Nazwa Gody jest różnie interpretowana,

jednak najprawdopodobniej pochodzi od starosłowiańskich biesiad – godów, którymi świętowano najkrótszy dzień i najdłuższą noc. Zanim w okresie bożonarodzeniowym w domach pojawiła się choinka, tradycyjną ozdobą była podłaźniczka (czubek jodły, świerku lub sosny), podwieszana pod sufitem do góry nogami. W czasie święta Godów na drzewkach wieszano jabłka i orzechy mające być pożywieniem dla duchów zmarłych. W Godowy wieczór dzieci dostawały drobne prezenty: jabłka, orzechy lub szczodraki, będące specjalnymi placzkami w kształcie zwierząt lub lalek. Z czasem zwyczaj zdobienia świątecznych drzewek stał się popularny również na terenach plemion słowiańskich, w tym na terenie obecnej Polski.

Zdobienie wnętrza żywą zielenią w postaci wspólnie nam znanej choinki pojawił się w Polsce około XIX wieku i był najbardziej rozpowszechniony u mieszczańskich Niemców pochodzenia oraz ludności wyznania ewangelickiego. Następnie został przyjęty głównie w miastach przez polskie mieszczaństwo i inteligencję. Łukasz Gołębiowski w 1830 roku o choinkach pisał tak: „Przyjęty od Prusaków jest zwyczaj w Warszawie, upominkiem dla dzieci w wilię: sosienka z orzechami włoskimi, złocistymi, cukierkami, jabłuszkami i mnóstwem świeczek”. Osobliwością polskiej sztuki ludowej jako świątecznej dekoracji wnętrza była wycinanka papierowa, której najintensywniejszy rozwój przypadł na początek XIX wieku i był powszechnie znany w wielu regionach Polski.

Przyjmuje się, że pierwsze szklane bombki zostały wykonane w Niemczech, w mieście Lauscha, w hucie szkła, w 1840 roku przez Hansa Greinera. Zdarzeniu temu towarzyszy opowieść, iż wyprodukował on szklane kule puste w środku i nimi ozdobił swoje drzewko, gdyż nie stać go było na jabłka, orzechy, cukierki, papierowe ozdoby i świece – wówczas używane do tego celu. W 1841 roku w zamku Windsor, w Wielkiej Brytanii postawiono pierwszą choinkę.

W 1848 roku pojawiły się natomiast pisemne informacje o szklanych bombkach i zastosowaniu form wykonanych z drewna do ich produkcji. Szklane ozdoby, będące zupełnie nową formą dekoracji, cieszyły tak dużą popularnością, że zyskiwały chętnych do ich nabycia również poza miastem Lauscha. W kolejnych latach powstawało wiele drobnych rodzinnych warsztatów rzemieślniczych zajmujących się produkcją szklanych bombek. W 1856 roku choinka zagościła po raz pierwszy w Białym Domu w USA.

W 1856 roku niemiecki chemik Justus von Liebig starannie dopracował technikę srebrzenia bombek, która od 1867 roku stała się bardzo popularną techniką zdobniczą. Pierwszy katalog zawierający dostępne wówczas wzornictwo bombek powstał już w 1860 roku i obecnie znajduje się w zbiorach *Sonneberg Museum* w Niemczech.

Kolejnym etapem dopracowywania procesu produkcji szklanych ozdób było zastosowanie w 1870 roku form ceramicznych zamiast dotychczas używanych drewnianych, gdyż pozwalały one uzyskać znacznie gładszą powierzchnię wydmuchiwanym bombkom. Aby przedłużyć użytkowanie tych form pokrywano je pyłem grafitowym.

W 1880 roku pierwsze bombki wytworzone przez niemiecką firmę Lauscha dotarły do Stanów Zjednoczonych. Z kolei w 1923 roku powstała w Niemczech pierwsza szkoła artystyczna, w której uczono jak kształtować szkło w płomieniu palnika.

W 1967 roku nastąpiło upowszechnienie palnika gazowego, który jest niezbędnym narzędziem do produkcji szklanych bombek, co znacznie przyspieszyło ich produkcję i rozpowszechnienie. W drugiej połowie XX wieku nastąpiło otwarcie największej w Polsce fabryki bombek w Miliczu, działającej aż do 2008 roku i produkującej nawet do 1 miliona bombek rocznie, do których wytwarzania stosowano wszystkie dostępne współcześnie techniki bombkarskiego zdobnictwa. W 2013 roku stworzono pierwsze bombki za pomocą druku 3D w Kreatywnym Obiekcie Multifunkcyjnym w Miliczu (dawnej fabryce bombek).

Symbolika ozdób

Każdy z elementów umieszczanych na żywym zielonym drzewku posiada swoją symbolikę, gdyż choinka bożonarodzeniowa sama w sobie symbolizuje drzewo wiadomości – dobrego i złego. Choinka dzięki dekoracjom roślinnym takim jak: orzechy, jabłka, szyszki, żółędzie czy grzybki jest też zarazem przesłaniem pomyślności dla ludzi, aby byli zdrowi, szczęśliwi i kochani. Szpic choinkowy symbolizuje gwiazdę betlejemską, która doprowadziła





Trzech Króli do Jezusa w stajence. Również poszczególne kształty choinkowych ozdób mają swoją symbolikę, a oto kilka przykładów: dzwonek – dobra nowina, anioł – spokój, szyszki żółędzie i orzechy – zdrowie, siła, obfitość i urodzaj, łańcuch choinkowy – wąż, jabłko – życie, zdrowie i miłość, gwiazdki – bezpieczny powrót do domu, ptak – szczęście, radość zwiastun dobrej nowiny. W końcu bombki w kształcie kuli są symbolem ciągłości i powtarzania życia ludzkiego, nieskończoności, a także wiecznej natury Boga. Ich obecność na drzewku ma dać ludziom nadzieję, że wszystko na świecie toczy się według kosmicznego porządku i w pełnej harmonii.

Co kraj to obyczaj

Poza obecnie już dobrze znanymi i rozpowszechnionymi na całym świecie bombkami szklanymi jako tymi najważniejszymi świątecznymi ozdobami zielonych drzewek, przez dziesiątki lat w różnych krajach umieszczano w domach zielone żywe gałązki czy drzewka liściaste jak i iglaste, które następnie były strojone.

Na terenie dawnej Czechosłowacji tradycyjnymi ozdobami choinkowymi były *malowane wydmuszki jajek*. Dopiero pod koniec XVIII wieku w czeskich hutach opracowano technikę wydmuchiwania cienkich kul, czyli szklanych bombek. Na Litwie zdobienia choinowe wykonywane były *ze słomy*, wiercono bowiem, że zapewni to obfite plony w kolejnym roku. Na Ukrainie drzewka świąteczne dekorowano *pajęczymi nićmi*, gdyż w świetle dawały efekt srebrnych włosów anielskich i wiercono, że przynoszą one szczęście.

W Danii choinki zdobione są małymi *duńskimi flagami*, bombkami w kształcie serduszek, gwiazdek, dzwoneków i płatków śniegu. W Szwecji tradycyjne ozdoby choinkowe wykonywane są z drewna, a ich kształty to głównie zwierzątka, figurki dzieci i przedmioty codziennego użytku. W 2011 roku w Niemczech w hucie szkła „Joska Kristall” otrzymano rekordowo największą bombkę szklaną o średnicy 60 cm, ważącą 5 kg. Szacuje się, że najdroższą bombką na świecie jest ta z Wielkiej Brytanii,

wykonana z 18-karatowego złota przez Marka Husseya z firmy Hallmark Jewellers, którą zdobi 188 *rubinów* oraz 1578 *diamencików*.

Produkcja szkła

Szkło jest niezbędnym i podstawowym elementem tych najbardziej lubianych ozdób choinkowych jakimi są szklane bombki. Szkło jest mieszkanką kilku związków nieorganicznych, do których zalicza się tlenek krzemu (krzemionka), będący głównym składnikiem. Podstawowym surowcem do produkowania tradycyjnego szkła jest piasek kwarcowy. Poza piaskiem stosuje się też różne dodatki w postaci nieorganicznych soli oraz topniki (związki obniżające temperaturę topnienia względem substancji wyjściowej, tlenek boru i tlenek ołowiu(II)) oraz pigmenty.

Przetapianie piasku na szkło wiąże się ze zmianą stanu skupienia: ciało stałe → ciecz → szkło „ciało stałe”. Wraz z podwyższaniem temperatury następuje mięknięcie i przejście w swoisty stan skupienia bliski stałemu, przy czym zjawisko to odbywa się w dość wąskim zakresie temperatur i jest nazwane *zakresem przeobrażenia szkła*. W zależności od skomponowanego składu chemicznego szkło odznacza się określonymi właściwościami i można otrzymać: szkła odporne na temperaturę, szkła odporne na zarysowanie czy szkła odporne na duże ciężary.

Podstawowy schemat otrzymywania szkła przedstawia się następująco. Najpierw należy przygotować surowce, które w kolejnych etapach zostaną poddane obróbce termicznej. Surowce te muszą być zmieszane w odpowiednich proporcjach, gdyż to warunkuje późniejsze właściwości otrzymanego szkła i jest to tzw. *zestaw szklarski*. Współcześnie najczęściej stosowane są: piasek kwarcowy SiO_2 , soda Na_2CO_3 i wapień CaCO_3 , które to surowce po wymieszaniu są topione poprzez podgrzewanie do temperatury około 1500°C .

Zestaw szklarski podgrzewany jest w piecach szklarskich – wielkich wannach wyłożonych ogniotrwałą gliną, za pomocą palników gazowych umieszczonych po obu ich stronach. Aby przyspieszyć proces wytwarzania szkła,

do wanny wrzucana jest niewielka ilość stłuczki szklanej. Roztopione szkło jest substancją, która ulega powolnemu stygnięciu, a gdy wyglądem przypomina już lepki cukierek, jest gotowe do ręcznej obróbki czy walcowania np. w tafle, które mogą być używane m.in. wprost do szyb okiennych, a także do formowania w maszynach odlewniczych.

W przypadku produkcji słoików, szklanek, misek, wazonów oraz różnych ozdób, to roztopione szkło wpuszcza się do maszyn formierskich, w których sprężonym powietrzem wydyma się ich kształt zgodnie z określoną formą modelową. W przypadku zastosowania do produkcji szklanych **bombek** są to wyroby o kształcie dość długich szklanych rur. Gdy przedmioty mają bardziej złożoną budowę, to każdą z połówek wykonuje się osobno, następnie łączy się je, gdy są jeszcze gorące. Szklane wyroby wysokiej jakości nadal są wydymywane i produkowane ręcznie (np. szkło kryształowe).

Etapy wytwarzania szklanych bombek

Wytwarzanie szklanych bombek dzieli się na siedem etapów.

1. Wydmuchanie kształtu z rurki szklanej
2. Srebrzenie
3. Lakierowanie (malowanie na zewnątrz)
4. Dekorowanie
5. Odcinanie tzw. ogonków
6. Zakładanie zaczepów
7. Pakowanie do pudełek

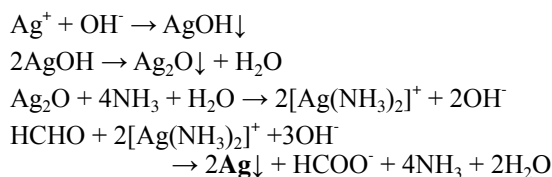
Bombki można uformować w różne kształty. Najpopularniejsze są kule o średnicy od 20 mm do 200 mm. Do produkcji bombek stosuje się odpowiednio ukształtowane rurki ze szkła sodowego $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$. Rurki, po ogrzaniu nad gazowym palnikiem do temperatury około 800°C , są wydymywane przez doświadczonych dmuchaczy (jest to wyłącznie praca ręczna, bez zastosowania jakiegokolwiek aparatury) do odpowiedniego kształtu, najczęściej kulistego i jest to pierwszy etap ich produkcji.

Niektóre ciekawe kształty (np. małe ptaszki czy łabędzie) można otrzymać poprzez wydymywanie i odpowiednie uginanie szkła. W przypadku kształtów innych niż

kształt kulisty proces odbywa się w odpowiednio ukształtowanych formach aluminiowych. Aby wytworzyć formę, rzeźbiarz projektuje kształt w modelinie plastycznej, następnie rzeźba dobijana jest w gipsie i dzielona na dwie części tak by odbić je w specjalnej glinie.

W ostatnim etapie przygotowania formy odlewa się ją w aluminium w przygotowanych skrzyniach i tak uszykowane formy aluminiowe są gotowe do produkcji szklanych ozdób choinkowych. Po wydmuchaniu i ostudzeniu bombki poddaje się procesowi srebrzenia, który pozostaje niezmienny od ponad 100 lat.

Srebrzenie polega na wprowadzeniu do wnętrza bombek roztworu z azotanem(V) srebra wraz z odpowiednimi odczynnikami, a następnie zanurzenie „roboczej formy bombek” w gorącej wodzie. W wyniku zachodzącej reakcji chemicznej – redukcji jonów srebra do metalicznego srebra – obserwujemy powstanie od wewnątrz efektu lustra. Jest to dobrze znana reakcja lustra srebrowego popularnie nazywana próbą Tollensa, opracowana przez niemieckiego chemika Bernharda Tollensa. Polega ona na wspomnianej redukcji jonów srebra do srebra metalicznego z jednoczesnym utlenieniem aldehydu np. mrówkowego lub glukozy, który jest obecny w medium reakcyjnym. Proces zachodzący w trakcie srebrzenia bombek opisują podane niżej reakcje (Schemat 1):



Schemat 1. Schemat reakcji prowadzących do otrzymania metalicznego srebra.

Po dodaniu do roztworu azotanu(V) srebra roztworu wodorotlenku sodu następuje wytrącenie wodorotlenku srebra, który samorzutnie przekształca się do trudno rozpuszczalnego tlenku srebra, Ag_2O . Osad tlenku srebra jest roztwarzany w roztworze amoniaku z wytworzeniem rozpuszczalnego wodorotlenku diaminasrebra(I), który utlenia aldehyd, np. metanal z wytworzeniem anionu mrówczanowego, ze względu na zasadowe środowisko reakcji.

Następnie po opłukaniu bombek w zimnej wodzie, wyłaniu roztworu z ich wnętrza i po dokładnym osuszeniu (co trwa około jednej doby) można przejść do kolejnego etapu. Etap srebrzenia nadaje bombkom specyficzne błyszczące tło, pod kolejne nakładane już od strony zewnętrznej farby. Farby mogą być z połyskiem, jak i matowe. Tak przygotowaną bombkę można ozdobić ręcznie wykonywanymi malunkami. Poza tym bombki, by zyskały dodatkowy blask w świetle choinkowych światełek, zdobi się też brokatem.

W ostatnich latach do zdobień stosuje się też różnorodne wyroby pasmanteryjne, choćby małe koraliki, zdobione tasiemki czy cekiny. Powierzchnie ozdób pokrywa się odpowiednimi lakierami. Po udekorowaniu bombka jest odcinana od odciągu szklanego specjalnym nożem i dołączany jest klips służący do przymocowania sznureczka czy drucika pozwalającego zawiesić bombki na choince.



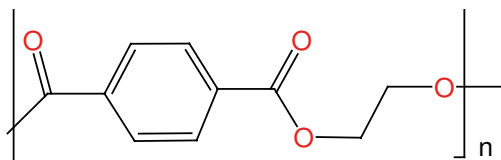


Chemia składników bombkowych ozdób

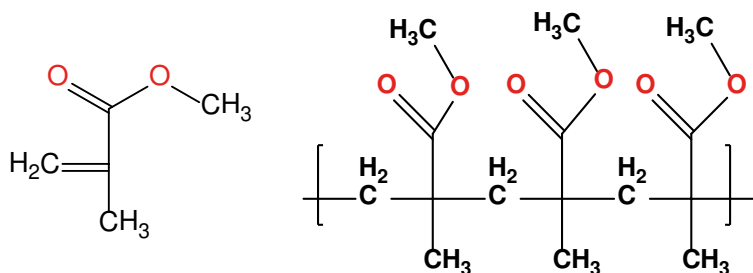
Brokat nadaje zdobionym przedmiotom niespotykanego blasku, gdyż jego nierówna powierzchnia odbija padające światło pod różnym kątem wywołując efekt mienienia się i iskrzenia, przez co bombki wprowadzają magiczny i świąteczny nastrój. Brokat w nieco innej formie niż obecnie znana był wytwarzany z kamieni – minerałów, np. malachitu czy miki oraz z drobno pokruszonego szkła. Przyjmuje się, że syntetyczny **brokat** został wynaleziony w 1930 roku przez Henry’ego Ruschmanna i jeszcze do niedawna był produkowany wyłącznie do przyozdabiania bombek.

Obecnie brokat stosowany jest też szeroko w kosmetyce, drukach na tkaninach, stroikach na różne okazje, kompozycjach florystycznych, wyrobach parafinowych jako dodatek do tworzyw sztucznych, a także budownictwie (fugi, tynki, lakiery, kleje, farby, płytki) i do sztuk plastycznych.

Rozróżnia się dwa rodzaje brokatu i są to: poliestrowe (irysowe, fluorescencyjne i holograficzne o różnych kształtach i rozmiarach) i aluminiowe, odpowiednio zabarwione (o zróżnicowanych kształtach: nitki, gwiazdki, cekiny, kwadraty, oczka).



Rysunek 1. Wzór polimeru poli(tereftalanu etyleny), PET.



Rysunek 2. Wzór chemiczny metakrylanu metyłu (po lewej) i polimetakrylanu metyłu (w środku), tworzącego szkło akrylowe oraz bombki z niego wykonane (po prawej).

Brokaty aluminiowe wykorzystywane są do produkcji konglomeratów marmurowych, tworzyw sztucznych i żywic epoksydowych. Brokaty poliestrowe produkowane są z bardzo cienkich (o grubości kilkudziesięciu mikronów) wielowarstwowych folii/arkuszy poliestrowych epoksydowanych (dokładnie z **poli(tereftalanu etyleny)** PET, Rysunek 1) poddawanych procesowi metalizacji próżniowej i powleczonych powłoką epoksydową, co zapewnia im odporność na wodę i inne rozpuszczalniki i gwarantuje niezmienną koloru. Arkusze te następnie są cięte na drobne cząstki o różnych kształtach. Brokatowe drobinki są w rozmiarze 0,05–6,35 mm. Poza tworzywem sztucznym, będącym głównym składnikiem, brokatu w jego skład wchodzi: barwniki i materiały odbłaskowe, aluminium, dwutlenek tytanu, tlenek żelaza i tlenochlorek bizmutu.

Obecnie jest też dostępny nawet jadalny, różnokolorowy brokat, wytwarzany z gumy arabskiej, którym można ozdabiać świąteczne pierniczki.

Niestety brokatowe ozdoby mają duże cienie swojego blasku. Obecnie obserwuje się nadmierne używanie brokatu w różnych dziedzinach ludzkiego życia. Jego sprzedaż od 1989 do 2009 roku wyniosła ponad 4,5 mln kilogramów. W konsekwencji i ze względu na małe rozmiary drobin, ma miejsce jego przedostawanie się w zużytej formie do środowiska naturalnego, co jest wysoce szkodliwe dla różnych organizmów.

Współczesne ozdoby, czyli inne tworzywa wykorzystywane do produkcji ozdób świątecznych

Obecnie poza najbardziej lubianymi i tradycyjnymi szklanymi bombkami produkuje się bombki plastikowe (akrylowe) oraz styropianowe, a także podobnego kształtu ozdoby papierowe, także ze słomy czy drewna.

Lekkie i zarazem nietłukące się ozdoby można otrzymać z odpowiednio zsyntetyzowanych związków organicznych. Alternatywną formą efektywnych, lecz bardzo kruchych i droższych bombek szklanych, są **bombki plastikowe** produkowane między innymi z akrylu (szkła akrylowego), czyli **polimetakrylanu metyłu**, ($C_5H_8O_2$)_n (Rysunek 2). Polimer ten ma różnorodne zastosowania i występuje pod różnymi nazwami handlowymi, jak choćby Plexiglas.



Bombki te mają tę cenną właściwość, że są nietłukące. Poza tym mogą być stosowane do ozdób zewnętrznych, gdyż nie pękają, tak jak szklane, w niskich temperaturach.

Do produkcji ozdób świątecznych wykorzystywany jest także **styropian** (Rysunek 3).

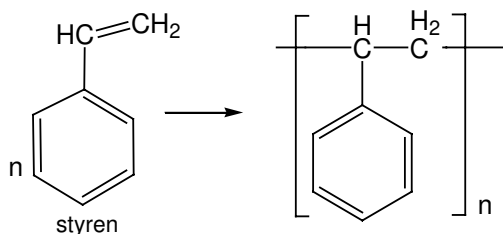
Styropian jest spienionym (ekspandowanym) polistyrenem – polimerem powstającym w wyniku polimeryzacji styrenu (Rysunek 4).

Wspomniano już o wycinankach papierowych jako nurcie w ludowej sztuce świątecznej w XIX wieku, jednak również współcześnie papier i jego pochodne są chętnie używanym surowcem do produkcji ozdób. Ciekawą formą ozdób papierowych są te przygotowywane techniką **quillingu** (ang. „nawijać na pióro lub rurkę”) z cienkich kolorowych papierowych pasków (Rysunek 5).

Zdobienia choinkowe i stroiki świąteczne można przygotowywać też z drewna, słomy czy szyszek, co w efekcie daje niepowtarzalne, naturalne i co ważne biodegradowalne kompozycje.



Rysunek 3. Przykłady ozdób świątecznych ze styropianu.



Rysunek 4. Schemat reakcji otrzymywania polistyrenu ze styrenu.



Rysunek 5. Papierowe ozdoby wykonane techniką quillingu.

Podsumowanie

Zwyczaj zdobienia zielonych roślin w czasie Świąt Bożego Narodzenia ma wielowiekową tradycję. Przez dziesięciolecia stałym elementem ozdobnym świątecznych zielonych drzewek były dary natury: jabłka, szyszki, żołędzie i orzechy, a także nieco później cukierki czy ciastka. Oświetlenie w postaci zwykłych (dość niebezpiecznych) świeczek z czasem zastąpiono obecnie powszechnie używanymi lampkami, zasilanymi prądem elektrycznym (ostatnio z wykorzystaniem techniki LED), także za pomocą energii słonecznej.

Sposób zdobienia choinek przez dziesięciolecia ewoluował dość znacząco, zwłaszcza gdy pojawiły się w użytku

powszechnym nowinki takie jak dostęp do palnika gazowego, techniki odpowiedniego kształtowania szkła – szklane bombki, wynalezienie syntetycznego brokatu, styropianu czy plastiku jakim jest akryl. Obecnie ozdoby można wykonać z różnorodnych surowców i tylko od wyobraźni ich twórcy zależy, z czego powstaną i jaki będą

miały kształt, a ograniczeniem jest jedynie ich aktualna dostępność. Współcześnie przy produkowaniu amatorskich ozdób wykorzystuje się zużyte przedmioty codziennego użytku, np. takie jak tektura, szklane słoiki, plastikowe butelki czy nawet zużyte żarówki dając im w ten sposób „drugie życie”.

Zadania.

1. W celu wykonania zdobień na zewnętrznej powierzchni bombki należy ją zmatowić od wewnątrz mieszaniną zawierającą azotan(V) srebra. W tym celu należy przygotować litr roztworu o stężeniu 1% mas. Ile g azotanu(V) srebra i wody należy użyć? Przyjmij, że gęstość wody i otrzymanego roztworu wynosi 1 g/ml.

Odpowiedź: Należy zmieszać 10 g azotanu(V) srebra z 990 g = 990 ml wody.

2. Srebrzenia wewnętrznej powierzchni bombki wykonane są z użyciem roztworu azotanu(V) srebra, będącego jednym ze składników stosowanej do tego celu mieszaniny. Aby ją otrzymać, należy przygotować 1 litr roztworu, który zawiera 10 g tej soli. Podaj, jakie będzie jego stężenie molowe. ($M_{\text{AgNO}_3} = 169,83 \text{ g/mol}$).

Odpowiedź: Stężenie molowe tak przygotowanego roztworu wynosi $0,06 \text{ mol/dm}^3$.

3. Do przygotowania mieszaniny do srebrzenia bombek należy otrzymać azotan(V) srebra. Dobrą metodą jest rozтворzenie metalicznego srebra w kwasie azotowym(V), gdyż reakcja taka zachodzi w szerokim zakresie stężeń tego kwasu. Wykonaj odpowiednie obliczenia pozwalające oszacować, ile gramów tej soli można otrzymać prowadząc reakcję 10 gramów srebra w kwasie azotowym(V) przy założeniu całkowitego przereagowania składników i 100% wydajności reakcji.

Reakcja zachodzi według poniższego schematu:

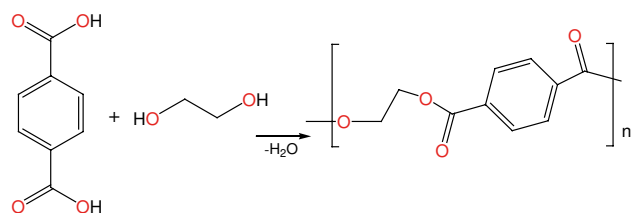


Odpowiedź: Po przeprowadzeniu reakcji w opisanych warunkach można otrzymać 15,7 g azotanu(V) srebra.

4. Podaj wzór tlenkowy szkła sodowego, jeśli zawiera ono 75,3% masowych tlenku krzemu, 13% masowych tlenku sodu i 11,7% masowych tlenku wapnia.

Odpowiedź: $1,26 \text{ SiO}_2 : 0,21 \text{ Na}_2\text{O} : 0,21 \text{ CaO}$ lub w przybliżeniu: $6 \text{ SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$

5. Oblicz, ile gramów kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego należy użyć, by otrzymać 100 g PET według procesu opisanego poniższym schematem reakcji, wiedząc że masa jednostki monomerycznej wynosi 192 g/mol, a masa molowa kwasu tereftalowego $M = 166 \text{ g/mol}$:



Odpowiedź: W celu otrzymania 100 g PET należy użyć 86,5 g kwasu tereftalowego i 32,5 g glikolu etylenowego. Należy pamiętać, że w tym procesie (kondensacja) następuje odłączenie cząsteczek wody.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Foto – Joanna Kurek i Dreamstime

Literatura:

- [1] <http://muzeumbombki.com.pl/symbole-ozdob-choinkowych/>
- [2] K. Smyk, Choinka w kulturze polskiej. Symbolika drzewka i ozdób. TAiWPN Universitas Kraków, Kraków 2009.
- [3] <http://pro-eko.com.pl/brokat-poliestrowy/>
- [4] M. Eriksen, L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C. J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, J. Reisser, Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. PLOS ONE, 2014, 10, 1-15.
- [5] B. Ogrodowska, Świąteczne zdobnictwo wnętrz, 1983, „Polska Sztuka Ludowa” Konteksty 37, 11-2, 95-112.
- [6] Golebiowski, Lud polski, jego zwyczaje i zabobony, Warszawa 1830, s. 317.
- [7] <https://docplayer.pl/14859624-Swiateczne-zdobnictwo-wnetrz.html>
- [8] W. Danikiewicz, Chemia organiczna, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1994.
- [9] P. Patnaik: Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2002, s. 836, 842.
- [10] Dale L. Perry: Handbook of Inorganic Compounds. Wyd. 2. Boca Raton: CRC, 2011, s. 364.
- [11] R. Gruszecki, A. Myśliwiec, K. Gruszecka, Wykorzystanie roślin w Wigilię Bożego Narodzenia w województwie lubelskim, Vol. 4 – 2014: 99-112.
- [12] M. Ziolkowska, Szczodry wieczór, szczodry dzień. Obrzędy, zwyczaje, zabawy. Warszawa 1989, s. 149-150.
- [13] B. Tollens, „Ueber ammon-alkalische Silberlösung als Reagens auf Aldehyd” (On an ammoniacal alkaline silver solution as a reagent for aldehydes). Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1882, 15 (2): 1635-1639.
- [14] ROTH, Karta charakterystyki Azotan(V) srebra gęstość $d = 1,005 \text{ g/cm}^3$ dla roztworu 0,1 mol/L.



Pogodnych i zdrowych Świąt Bożego Narodzenia oraz wszelkiej pomyślności w Nowym 2021 Roku.

Za ile CO₂ odpowiada smartfon?

Energia pobierana podczas ładowania smartfona odpowiada zużyciu prądu przez żarówkę LED zapaloną trzy godziny dziennie przez rok, a do wyprodukowania jednego urządzenia mobilnego trzeba zużyć ok. 70 kg surowców i wyemitować do atmosfery do 100 kg CO₂. Tymczasem tylko w ubiegłym roku w Polsce sprzedano ok. 8,5 mln smartfonów. Choć ślad węglowy sektora cyfrowego od wielu lat utrzymuje się na podobnym poziomie ok. 1,4 proc., to operatorzy telekomunikacyjni starają się go minimalizować. Orange Polska stawia m.in. na bardziej energooszczędny światłowod i budowę farm wiatrowych.

• Technologie mogą mieć zarówno dodatni, jak i ujemny wpływ na środowisko i klimat. Telekomunikacja, sektor cyfrowy i nowe technologie to dość specyficzne przykłady, bo to jest biznes energochłonny, który polega niejako na przetwarzaniu kilowatogodzin na kilobajty i megabajty. Z jednej strony ma miejsce konsumpcja energii, na której opierają się nasze usługi, ale z drugiej te usługi przekładają się też na to, w jaki sposób nasi klienci biznesowi i indywidualni redukują swój ślad węglowy i wpływają na środowisko – mówi Jacek Hutyra, doradca ds. strategii klimatycznej w Orange Polska.

Według danych Urzędu Komunikacji Elektronicznej z telefonu komórkowego korzysta 92,2 proc. Polaków. Na jedną osobę przypada średnio półtora telefonu komórkowego. Z danych Orange Polska wynika, że tylko w ubiegłym roku w Polsce sprzedano ich w sumie 8,5 mln, z czego ok. 1,4 mln zostało sprzedanych przez pomarańczowego operatora. Szacuje się, że produkcja jednego smartfona kosztuje środowisko od 50 do 100 kg równoważnej emisji CO₂, nie licząc przy tym ilości energii potrzebnej do jego użytkowania.

• Około 75 proc. śladu węglowego smartfona pochodzi z produkcji. Około 1/4 to efekt tego, w jaki sposób używamy go na co dzień – wskazuje Jacek Hutyra.

Do wyprodukowania smartfona o masie 120 g trzeba zużyć ok. 70 kg surowców, głównie plastiku, szkła, niewielkich ilości metali szlachetnych i pierwiastków ziem rzadkich. To właśnie procesy górnicze i konieczność wydobywania metali ziem rzadkich, wykorzystywanych w konstrukcji smartfonów, odpowiadają za dużą część śladu węglowego.

• To są materiały wydobywane w różnych częściach świata. Często są to rzadkie surowce, których wydobycie jest kosztowne i może wiązać się ze szkodami środowiskowymi – mówi doradca ds. strategii klimatycznej w Orange Polska.

Polacy korzystają z telefonu komórkowego średnio przez kilka godzin dziennie, a każdego dnia miliony osób podłączają smartfona do ładowarki. Tymczasem energia pobierana przez ładowanie baterii smartfona waha się pomiędzy 2 a 7 kWh rocznie. To odpowiednik zużycia prądu przez żarówkę LED zapaloną trzy godziny dziennie przez rok.

• Używanie smartfona też może być bardziej lub mniej proklimatyczne. Czasami są to proste rzeczy, przykładowo odłączenie ładowarki po naładowaniu telefonu. Podobnie



jest z aktualizacjami oprogramowania, które często służą właśnie temu, żeby smartfon w bardziej optymalny sposób zużywał energię. To pozwala nam pracować dłużej na jednym ładowaniu i przekłada się na mniejszą energochłonność – mówi ekspert.

Dane ONZ za 2019 rok wskazują, że na całym świecie konsumenci generują rokrocznie ok. 50 mln ton zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, a wartość zawartych w nich surowców przekracza 48 mld euro. Każdy Europejczyk produkuje rocznie około 15,6 kg elektroodpadów. Tymczasem – jak szacuje Stena Recycling – przetworzenie tylko jednego telefonu komórkowego pozwala zaoszczędzić ilość energii, która mogłaby zaświecić dziewięciowatową żarówkę przez ponad 200 dni. Z jednej tony przetworzonych smartfonów można odzyskać m.in. do 150 gramów złota.

Jak wynika z ubiegłorocznego raportu Europejskiego Biura Ochrony Środowiska (EEB), wydłużenie żywotności smartfonów i innej elektroniki tylko o jeden rok pozwoliłoby zaoszczędzić w skali UE tyle samo emisji CO₂, co ograniczenie ruchu 2 mln samochodów rocznie. Natomiast wydłużenie ich eksploatacji o pięć lat do 2030 roku zaoszczędziłoby rocznie aż 10 mln ton emisji (ekwiwalentu CO₂). To odpowiada usunięciu z dróg każdego roku około 5 mln samochodów, czyli mniej więcej tyle, ile zarejestrowanych jest w całej Belgii.

Jak podaje EEB, średnia żywotność smartfona w Europie to trzy lata, a roczna sprzedaż to prawie 211 mln sztuk. Cały cykl życia europejskich smartfonów jest odpowiedzialny za 14 mln ton emisji (ekwiwalentu CO₂) każdego roku. Wydłużenie ich żywotności tylko o rok pozwoliłoby zaoszczędzić ponad 2 mln ton emisji CO₂.

Cały artykuł przeczytacie na <https://biznes.newseria.pl/news/tylko-w-europie-smartfony,p2113403901>





O pięknie ukrytym w płatkach śniegu

Niewątpliwie fascynujące, od wieków uważane wręcz za przejawy zjawisk magicznych. Ja sama, choć osoba dorosła, nie potrafię pohamować radości, kiedy tylko pojawia się po raz pierwszy w roku. To chyba dobrze, bo ponoć to pierwszy objaw starości, kiedy przestajemy cieszyć się na widok... No właśnie czego?

Anna-Maria Tryba

Trochę historii

Pierwszy portret płatka śniegu został opublikowany w 1555 roku przez Olaus Magnusa – szwedzkiego arcybiskupa w jego książce *Historia de gentibus septentrionalibus* (Historia północnego plemienia). Książka zawierała rozdział zatytułowany *de Variis figuris nivium* (Różne figury śniegu), w którym po raz pierwszy zobrazowano płatki śniegu. Publikacja ta jednak bardziej przypominała bajkę o śniegu niż obiektywny opis płatków, których rysunki przypominały oczka, półksiężycy, czy nawet miniaturowe rączki, a więc znacznie odbiegały od ich prawdziwego wyglądu.

Cofnijmy się teraz o ponad cztery wieki. W Pradze 39-letni Johannes Kepler – wybitny fizyk i astronom, przechodząc przez zaśnieżony most Karola w stolicy Czech, nagle przystanął przyglądając się płatkowi śniegu osiadłemu na klapie jego płaszcza. Uwagę Keplera przykuła ich piękna struktura, zaczął więc rozmyślać nad tym, jakie może być uporządkowanie atomów w sześcioramiennej strukturze każdego płatka śniegu. Dlaczego płatki zawsze są sześcioramiennie? To nie może być przypadek. Jednak płyny są bezkształtne. W końcu to właśnie Kepler

w roku 1611 jako pierwszy opisał sześcioramienny płatek śniegu – w traktacie *Strena Seu de Nive Sexangula* (Noworoczny podarek albo o sześciokątnych płatkach śniegu), napisanym dla swojego przyjaciela, barona Wackhera. Jak spekulował Kepler, sześciokątna symetria płatków śniegu mogła wynikać z ziarnistej budowy materii i z faktu, że sześciokątne ułożenie jest przestrzennie najbardziej efektywne (później zostało to nazwane postulatem Keplera).

Bardziej realistyczne spojrzenie na płatki śniegu stało się w 1637 roku udziałem filozofa Rene Descartesa (Kartezjusza), który przeczytał dzieło Keplera i opublikował je we własnym dyskursie, zawierającym zarówno ilustracje różnych płatków śniegu, jak i własne refleksje filozofa na temat ich powstawania. Pisał on m.in.: „To były bardzo małe płytki lodu – płaskie, bardzo wypolerowane, przezroczyste, o grubości arkusza raczej grubego papieru [i] tak doskonale uformowane w sześciokąty, każdy z sześciu boków był idealnie prosty, a sześć kątów tak równych, że niemożliwe jest, aby człowiek był w stanie zrobić coś tak dokładnego”. Jednak Rene Descartes nie odpowiedział na zasadnicze pytanie, pisząc, że płatki śniegu „musiały ułożyć się w taki sposób, aby każdy był otoczony sześcioma innymi na tej samej płaszczyźnie” i stwierdzając, że jest to „zgodne ze zwykłym porządkiem natury”. To jednak bardzo ogólne uzasadnienie, przyczyna powstawania płatków śniegu powinna być ściśle fizyczna i wtedy stała-

by się naukowa. Co prawda Kepler wcześniej spekulował, że przyczyną kształtu płatków może stać rodzaj upakowania atomów, jednak ten temat nie został podjęty przez Kartezjusza.

Do zagadnienia budowy płatków śniegu powrócił dopiero w 1660 roku Thomas Bartholin, duński matematyk, anatom oraz filozof, publikując artykuł *De nivis usum medico observationes varium* (O różnym lekarskim wykorzystaniu śniegu). W pracy tej Bartholin ukazał obrazy płatków śniegu wykonanych dzięki mikroskopii małej mocy oraz stworzył schematy upakowania atomów w płatkach.

Nie tylko Europejczycy byli zainteresowani śnieżynkami od strony zarówno naukowej, jak i artystycznej. W tamtym okresie jednym z czołowych japońskich artystów był Shiba Kokan, który specjalizował się w zamówieniach naśladowujących holenderskich mistrzów i stał się pierwszym Japończykiem, który włączył kształty płatków śniegu do swoich rysunków. Innym japońskim entuzjastą tych małych cudów był Doi Toshitsura, który około 1800 roku, jeszcze jako nastolatek, zaczął obserwować kryształki śniegu i starannie je rysował za pomocą pióra i atramentu. W 1833 roku nastąpił katastrofalny, zabójczy głód, spowodowany surową zimą. Jeden z wpisów Toshitsury w jego pracach badawczych z tego okresu brzmi: „29 stycznia 1833 r. spadł silny śnieg i kryształki śniegu były bardzo wyraźnie widoczne, niektóre ukazywały kształty, które nie występowały w innych latach”.

Trzeba zaznaczyć, że obserwacje te dotyczyły Osaki, gdzie rzadko panowały bardzo niskie temperatury. Płatki śniegu wymagają bowiem temperatury -4°C lub niższej, aby osiągnęły wielkość pozwalającą na ich obserwowanie pod zwykłym mikroskopem, wydaje się więc, że ta ciężka aura stworzyła przynajmniej Toshitsurze okazję do kontynuowania obserwacji płatków śniegu. Wiele lat później wyniki jego badań zostały opublikowane prywatnie przez samego Doi pod tytułem *Sekka Zusetsu* (1832). Praca ta obejmuje 86 obserwacji dokonanych przez Doi Toshitsurę, wraz z 12 ilustracjami z *Katechismus Martineta der Natur* autorstwa holenderskiego badacza natury Jana Florisa Martineta.

Podczas gdy japońscy filozofowie opisywali własne wizje budowy płatków śniegu, angielski naukowiec, William Scoresby, badał i publikował bardziej wierne ich odwzorowania. Urodzony w Yorkshire w Anglii w 1789 roku, Scoresby studiował filozofię przyrody i chemię w Edynburgu, ale od 11 roku życia, kiedy po raz pierwszy towarzyszył ojcu polującemu na wieloryby w Arktyce, tęsknił za morzem tak bardzo, że aż został amatorem oceanografem i meteorologiem, badającym w trakcie podróży po całym świecie ziemskie pole magnetyczne, problemy energetyczne i relacje między nauką i kwestiami społecznymi. Opublikował ponad 60 artykułów w czasopiśmie *Royal Society of London*. Świeże płatki śniegu obserwował za pomocą przenośnego mikroskopu w regionie Arktyki, a sporządzone na tej podstawie własnoręczne, realistyczne rysunki opublikował w pracy z 1820 roku, w której zawarł także historię i opis północnego łowiska wielorybów.

Fotografia – milowy krok w dokumentacji struktury śniegu

Przełomowe znaczenie dla dokumentowania płatków śniegu miało oczywiście wynalezienie, ok. roku 1827, fotografii. Od 1872 roku rosyjski badacz A. A. Sigson systematycznie fotografował płatki śniegu i przez następne 30 lat zgromadził zbiór 300 ich mikrofotografii. Jednak zdjęcia Sigsona nie były realistyczne z powodu ukośnego oświetlenia, ponieważ jego głównym celem było tworzenie atrakcyjnych estetycznie obrazów, a nie dokumentacji naukowej.

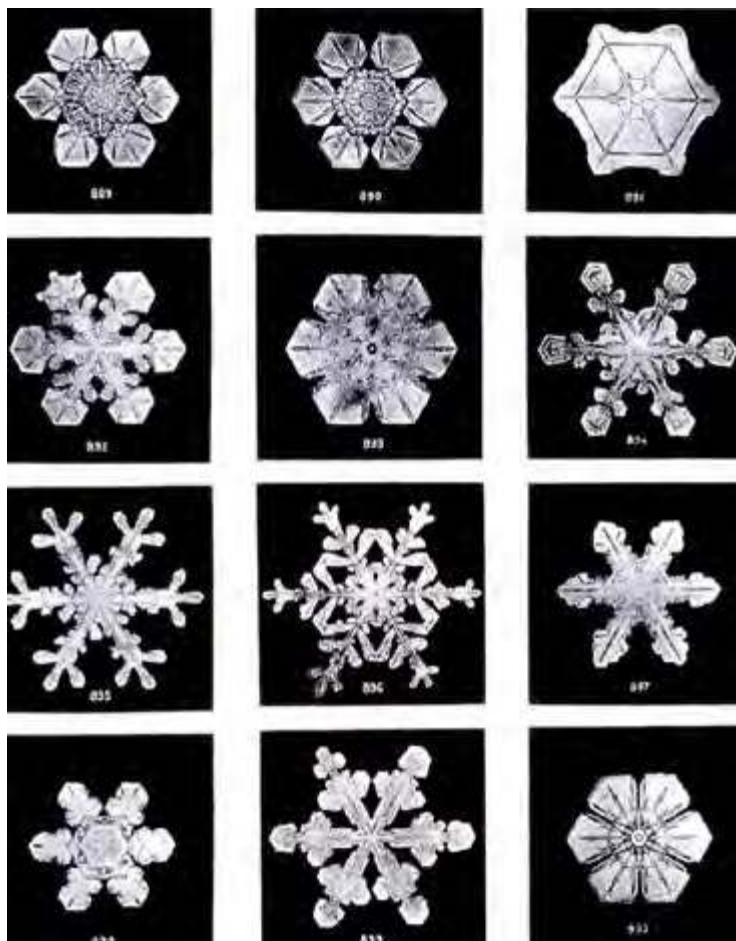
Kolejny liczący się zbiór mikrografii płatków śniegu spod został opublikowany w 1894 r. w Niemczech przez Richarda Neuhaussa, w pracy *Schneekrystalle: Beobachtungen und Studien* (Kryształki śniegu: obserwacje i badania). Można sądzić, że pojedyncze, unikatowe płatki śniegu zostały sfotografowane także przez setki innych osób.

Wszystkie te prace poprzedzały badania Wilsona „Snowflake” Bentley, który – jak widać niesłusznie – jest powszechnie uważany za pierwszego badacza struktury śniegu. Bentley jednak zyskał taką opinię nie dlatego, że był istotnie pierwszym, który wpadł na pomysł robienia zdjęć spod mikroskopu, lecz z tego powodu, że wykonane przez niego zdjęcia były najlepszymi jakie wówczas powstały.

Bentley urodził się w 1865 roku i wychował w Jerycho, gdzie uzyskał podstawy formalnej edukacji, a następnie zdecydował się związać swoje życie z rolnictwem. Gdy miał 15 lat, jego matka podarowała mu mikroskop i to właśnie obserwacje mikroskopowe go fascynowały najbardziej. W wieku 20 lat, dokładnie 15 stycznia 1885 roku połączył swój mikroskop z aparatem fotograficznym i rozpoczął zbieranie fotomikrografii śniegu zalegającego na jego podwórku. Poszukiwanie „małutkich cudów”, jak określał płatki śniegu, stało się pasją jego życia każdej zimy, aż stworzył kolekcję liczącą około 5300 zdjęć. Niektóre z jego najwcześniejszych obrazów zostały opublikowane w artykule naukowym, który ukazał się w 1901.



Fot. 1. Pierwsze zdjęcia płatków śniegu wykonane w 1880 roku. Fot. Wilson A. Bentley.



Fot. 2. Fotografie płatków śniegu o różnych kształtach wykonane przez Wilsona Bentley'ego ok. 1902 roku. Fot. Domena publiczna

Bentley nie ograniczał się do czasopism naukowych – w miesięczniku *Harper's Monthly* (nr 104, grudzień 1901) ukazał się napisany w ujęciu popularnym jego artykuł, zatytułowany „Historia kryształków śniegu”. Trzeba zaznaczyć, że jego zdjęcia płatków śniegu były wyjątkowo piękne. Nie chodziło tylko o umiejętności fotograficzne Bentley'ego, tak samo ważny był sposób, w jaki traktował negatywy. Aby spotęgować jakość zdjęcia, Bentley na fotografowanej powierzchni kładł kroplę ropy, na którą następnie opadał płatek śniegu. Po skrupulatnym usunięciu emulsji wokół każdego obrazu płatek śniegu mocno kontrastował z tłem. To był też sposób uchwycenia piękna wyglądu kryształu i jego struktury.

George Henry Perkins, profesor historii naturalnej na Uniwersytecie Vermont, zgodził się być współautorem artykułu, w którym Bentley argumentował, że nie istnieją dwa jednakowe płatki śniegu. Ujął to tak: „**Każdy kryształ jest arcydziełem konstrukcyjnym i w dodatku nigdy się nie powtarza. Gdy płatek śniegu się roztopia, piękno i mistrzostwo wykonania zostają na zawsze utracone**”. Pogląd ten został wyrażony w pracach opublikowanych w różnych magazynach i czasopismach naukowych, w tym w *National Geographic*, *Nature* i *Scientific American*, a Bentley utworzył opis do hasła „Snow” w 14. Edycji *En-*

cyclopaedia Britannica. Ostatecznie Bentley zdecydował się opublikować obszerną książkę opisującą wszystkie jego badania dotyczące płatków śniegu, łącząc siły z Williamem J. Humphreysiem z *US Weather Bureau*, który napisał tekst. W ten sposób powstało znakomite opracowanie *Snow Crystals*, zilustrowane więcej niż 2400 fotomikrografiami Bentley'ego, które opublikowane zostało w roku 1931 roku, krótko przed śmiercią Bentley'ego. Paradoks jego losu polega na tym, że szedł on do domu przez sześć mil, podziwiając płatki śniegu podczas zamieci i w rezultacie 23 grudnia... zmarł na zapalenie płuc.

Pora na sztuczny śnieg

Bentley niewątpliwie stał się inspiracją dla innych badaczy płatków śniegu. W celu dokonania istotnego postępu w badaniach trzeba było uczynić kolejny krok: stworzyć w laboratorium sztuczne płatki śniegu. Stało się to w Japonii, w której zainteresowanie strukturą mikroskopową śniegu sięga, jak już wiemy, XVIII wieku. To było życiowe dokonanie dr Ukichiro Nakaya, który urodził się 4 lipca 1900 r., blisko miejsca, w którym płatki śniegu zostały opisane w 1837 roku, w książce *Hokuetsu Seppu*.

Nakaya, jako młody naukowiec pracujący na *Imperial University of Tokyo*, zainspirował się tym historycznym dziełem. W 1928 roku przeniósł się do Londynu, aby studiować fizykę pod okiem dr. O. W. Richardsons, a następnie osiadł jako profesor fizyki na Uniwersytecie Hokkaido w Sapporo, pozostając z nim związany do końca życia.

Jako specjalista w zakresie badań niskotemperaturowych, Nakaya postanowił stworzyć sztuczne płatki śniegu. Największym problemem, z jakim się zmierzył, był brak odpowiedniego materiału, ale wkrótce znalazł to, czego chciał... królicze włosy. Umieszczone w komorze o temperaturze poniżej zera, w atmosferze powietrza o wysokiej wilgotności, stały się podłożem sprzyjającym nukleacji płatków śniegu, co miało miejsce po raz pierwszy w 1936 roku.

Po wojnie, w 1952 roku Nakaya został zaproszony przez Międzynarodowe Towarzystwo Glacjologiczne, aby odwiedzić Stany Zjednoczone i wziąć udział w konferencji, która ustanowiła stowarzyszenie SIPRE (*Snow, Ice and Permafrost Research Establishment*), którego członkiem był w latach 1952-1954. W 1954 roku opisał, dla wydawnictwa *Harvard University Press*, kryształki śniegu obserwowane w miejscu jego zamieszkania – jednej z najzamożniejszych wiosek w USA, Winnetka w stanie Illinois.

Otrzymywanie sztucznego śniegu stało się bardzo popularne ze względu na jego zapotrzebowanie związane z turystyką i sportami zimowymi. O rosnącym zainteresowaniu płatkami śniegu w tamtych czasach (1951) świadczy też piosenka *Suzy Snowflake*, wykonywana przez Rosemary Clooney i wydana przez *Columbia Records* (można ją odsłuchać na YouTube). Piosenka stała się ścieżką dźwiękową do kreskówki, którą dzieciaki z Chicago cieszą w każdym okresie świątecznym.

Poważne badania struktury krystalicznej płatków śniegu umożliwiła oczywiście krystalografia rentgenowska,

związana z odkryciem promieniowania X przez Röntgena w 1895 roku. W badaniach tych, które można uznać za kontynuację rozważań Johanna Keplera, okazało się, że cząsteczki wody krystalizują w heksagonalnym układzie krystalograficznym, czyli tworzą sześciokątną sieć krystaliczną. W układzie takim trzy z czterech osi leżą w jednej płaszczyźnie i mają jednakową długość, a kąt między nimi wynosi 120 stopni. Czwarta oś, która jest prostopadła do pozostałych, może mieć różną długość.

Sieć krystaliczną złożona jest zatem z komórek elementarnych o sześciokątnej symetrii. Każda taka komórka składa się z sześciu atomów tlenu, po jednym w każdym kącie sześciokąta i atomów wodoru pomiędzy nimi. Tak powstaje graniastosłup o podstawie sześciokąta, a w każdym jego rogu znajdują się atomy tlenu. Wraz ze wzrostem kryształu, zwiększa się rozrost jego rogów. Dzieje się tak, gdyż do wystających czubków przykleja się więcej cząstek. Kolejny postęp w badaniach związany jest z wynalezieniem skaningowych mikroskopów elektronowych i tą metodą płatki śniegu badane są do dziś.

Czy rzeczywiście nie istnieją dwa takie same płatki śniegu?

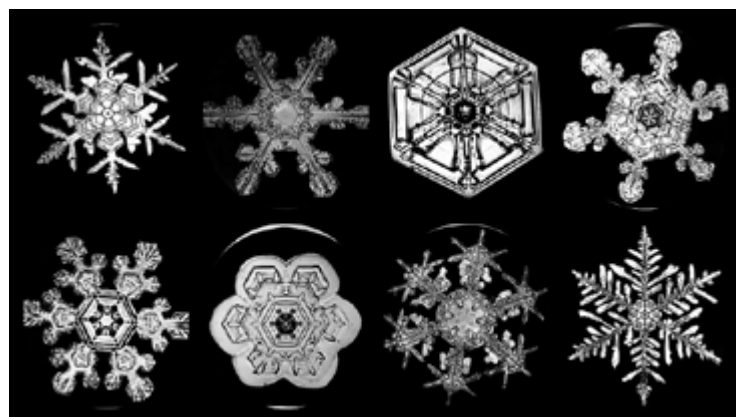
Czynniki takie jak temperatura i prądy powietrza wpływają na proces krystalizacji pary wodnej w kryształki lodu i sposób formowania się sześciu promieni (osi symetrii) w płatkach śniegu. Subtelne różnice między jedną częścią małego płatka śniegu a innymi jego gałęziami są niewielkie, wręcz niezauważalne gołym okiem, a jednak istnieją. Jeśli żadne dwie gałęzie tego samego płatka nie mogą być identyczne, to tym bardziej żadne dwa płatki nigdy nie będą identyczne. Właśnie ta krystaliczna zawieszka, wysublimowana subtelność i niepowtarzalność każdej „pierzastej” konstrukcji płatków śniegu, sprawia, że są one tak urzekające.

Jak dokładnie powstają śnieżynki?

Aby mógł powstać kryształek płatka śniegu, para wodna musi zacząć krystalizować. Śnieg to nic innego, jak połączone ze sobą kryształki lodowe powstające w chmurach. Elementem, od którego rozpoczyna się formowanie kryształków lodu w chmurze, są tzw. jądra kondensacji. Dzieje się to podczas procesu resublimacji, a więc przemiany gazu (w tym wypadku pary wodnej) w ciało stałe (kryształ lodowy) z pominięciem stanu ciekłego. Gdy kryształki osiągną odpowiednią wielkość i masę, taką, że nie są w stanie utrzymać się w chmurze, spadają w postaci śniegu.

Płatki śniegu różnią się między sobą wyglądem i konsystencją. Największe i najpiękniejsze śnieżynki powstają przy dużej wilgotności powietrza, gdy zarazem panuje temperatura od -20°C do -10°C . W takich warunkach przyjmują one formę płatków o rozmiarach od 2 do 4 milimetrów. Im wyższa wilgotność, tym płatki śniegu mają bardziej złożone kształty, ale zawsze o sześciokrotnej symetrii.

Jeszcze jedną ciekawostką jest masa płatków śniegu. Pojedyncza śnieżynka waży około jednej tysięcznej gra-



Fot. 3. Płatki śniegu pod mikroskopem. Fot. Alexey Kljatov – zdjęcia wykonane wspólnie

ma, czyli jeden gram śniegu zawiera przeciętnie tysiąc płatków. Zatem potrzebujemy około miliona śnieżynek, aby uzyskać jeden kilogram śnieżnego puchu. Z kolei, jeśli temperatura powietrza jest dodatnia, to prószone płatki są bardziej wilgotne, wykazują bardziej wyraźną strukturę krystaliczną i niemal idealnie się lepią. Z powodu dużej puszystości takiego śniegu, tworzy on pokrywy znacznej grubości, nawet pomimo niedużej sumy opadu. W temperaturze ujemnej przy małej wilgotności płatki zaczynają się wysuszać, stają się mniejsze i lepią się gorzej. Im większy jest mróz, tym śnieg bardziej przypomina pył. Przy minus 10 stopniach Celsjusza płatki mają mniej niż 3-procentową

zawartość wilgoci, a sześcioramienne gwiazdki zmieniają się w nieregularne bryłki. W konsekwencji, nawet przy większych opadach, grubość pokrywy śnieżnej zwiększa się wtedy w niewielkim stopniu. Gdy będziemy próbować ulepić z takiego śniegu śnieżki, to rozsypią się nam one w rękach. Wystarczy nawet podmuch wiatru, aby śnieg się rozsypał. Z kolei śnieg spadły przy silnym mrozie zamarza do tego stopnia, że zachowuje się jak beton.

Choć wydaje się, że gdy prósz śnieg, zapada wyjątkowa cisza, to jednak może on wytworzyć hałas rzędu 30 dB (decybeli), a więc większy niż wówczas, gdy szepczemy. Padający śnieg tłumi wszelkie dźwięki, dlatego atmosfera staje się wtedy tak wyjątkowa.

Największy płatek śniegu

Płatki śniegu mają zazwyczaj mniej niż milimetr średnicy, ale te największe sięgają nawet 1,5 cm. Jednak i tu zdarzają się wyjątki. Największy udokumentowany płatek śniegu miał średnicę aż 38 cm. Zaobserwował go farmer w osadzie wojskowej *Fort Keogh* w amerykańskim stanie Montana 28 stycznia 1887 roku. Płatek, aby zachować swo-

je rozmiary, musiał opadać przy niemal bezwietrznej aurze, w dodatku wilgotność powietrza musiała być na tyle duża, aby po drodze kryształ lodowe nieustannie się ze sobą łączyły. Choć nie wykonano jego zdjęcia, to jednak pewne jest, że istniał, ponieważ widziało go wiele osób. Jednak łączenie się kryształów lodowych ze sobą miało znaczący wpływ na strukturę płatka, który nie przypominał pięknej sześcioramiennej gwiazdki, lecz miał nieregularny kształt.

Myślę, że teraz wszyscy spojrzymy na te małe cuda śnieżne od innej perspektywy, trochę bardziej naukowej i uporządkowanej, ale mam nadzieję wciąż bajkowej i fascynującej!

Mgr inż. Anna-Maria Tryba

Doktorantka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Bibliografia:

- [1] The Hidden Secrets of Snowflakes- Brian J Ford, styczeń 2014, Microscope (Carshalton Beeches (Surrey)) 624:171-181
- [2] The relationship between snowflake characteristics and snow gauge collection efficiency-Julie M. Thériault, Kyoko Ikeda, Scott Landolt, grudzień 2010, Winter Weather and Precipitation in the U.S.
- [3] <https://www.twojapogoda.pl/wiadomosc/2018-12-17/o-tym-nawet-nie-miales-pojecia-poznaj-najbardziej-niesamowite-fakty-na-temat-sniegu/>

Jedna woda – dwie ciecz

Woda zachowuje się bardzo dziwnie w porównaniu z innymi substancjami. Właściwości wody, takie jak gęstość, ciepło właściwe, lepkość i ściśliwość, reagują na zmiany ciśnienia i temperatury inaczej niż znanych nam cieczy. W konsekwencji woda jest często nazywana „anomalną”. Gdyby woda zachowywała się jak „normalna ciecz”, nie istniełbyśmy, ponieważ np. życie morskie nie mogłoby się rozwinąć. Jednak nadal pozostaje otwarte pytanie: co powoduje te anomalie?

Istnieje wiele wyjaśnień dziwnych właściwości wody, a jedno z nich sugeruje, że woda może istnieć jako dwie różne ciecz pod różnymi ciśnieniami i w niskich temperaturach. Gdybyśmy byli w stanie zatrzymać te dwa płyny w szklance, rozdzieliłyby się one z wyraźną granicą między nimi, tak jak w przypadku wody i oleju. Zwykła woda w naszych warunkach otoczenia jest tylko jedną cieczą i żadna granica faz nie byłaby widoczna – ale na poziomie molekularnym fluktuuje, tworząc małe lokalne regiony o podobnej gęstości co dwie ciecz, powodując dziwne zachowanie wody.

Wyzwanie polegało na tym, że żaden eksperyment nie był możliwy w temperaturach, w których te dwie ciecz współistniałyby, ponieważ lód tworzyłby się niemal natychmiast. Do tej pory badanie wody w tych warunkach było możliwe tylko przy użyciu różnych typów symulacji komputerowych, co doprowadziło do wielu sprzecznych wyników w zależności od zastosowanego modelu.

Korzystając z laserów rentgenowskich, naukowcom z międzynarodowego zespołu udało się prześledzić transformację między dwoma różnymi

stanami ciekłymi wody. W temperaturze około minus 63 stopni Celsjusza te dwie ciecz występują w różnych reżimach ciśnień z różnicą gęstości wynoszącą 20 procent. Dzięki szybkiej zmianie ciśnienia, zanim próbka mogła zamarznąć, można było obserwować w czasie rzeczywistym zmianę jednej cieczy w drugą.

„Wyjątkowe było to, że zanim woda zamarzła, byliśmy w stanie wykonać prześwietlenia rentgenowskie niewyobrażalnie szybko i mogliśmy obserwować, jak jedna ciecz przechodzi w drugą - mówi Anders Nilsson, profesor fizyki chemicznej na Uniwersytecie Sztokholmskim. - Przez dziesięciolecia istniały spekulacje i różne teorie wyjaśniające te anomalne właściwości i dlaczego stają się one silniejsze, gdy woda staje się zimniejsza. Teraz odkryliśmy, że te dwa stany ciekłe są rzeczywiste i mogą wyjaśnić dziwność wody”.

„Od ponad wieku od wczesnych prac Wolfganga Röntgena toczy się intensywna debata na temat pochodzenia dziwnych właściwości wody – wyjaśnia Anders Nilsson. – Naukowcy badający fizykę wody mogą teraz przyjąć model, że woda może istnieć jako dwie ciecz w warunkach przechłodzenia. Następnym etapem jest ustalenie, czy istnieje krytyczny punkt, w którym dwie ciecz krzyżują się, aby stać się tylko jedną cieczą”.

Źródło: <https://www.sciencedaily.com/releases/2020/11/201119141756.htm>



Dezynfekcja

w dobie pandemii COVID-19

Amanda Kulpa-Koterwa



Dezynfekcja

W związku z utrzymującą się pandemią COVID-19, w ostatnich miesiącach słowem, które zyskało niezwykłą popularność jest – dezynfekcja. Chciałabym więc jak przybliżyć Czytelnikom ten termin oraz opisać, jaką rolę w dobie pandemii pełnią poszczególne składniki typowych antywirusowych preparatów do dezynfekcji.

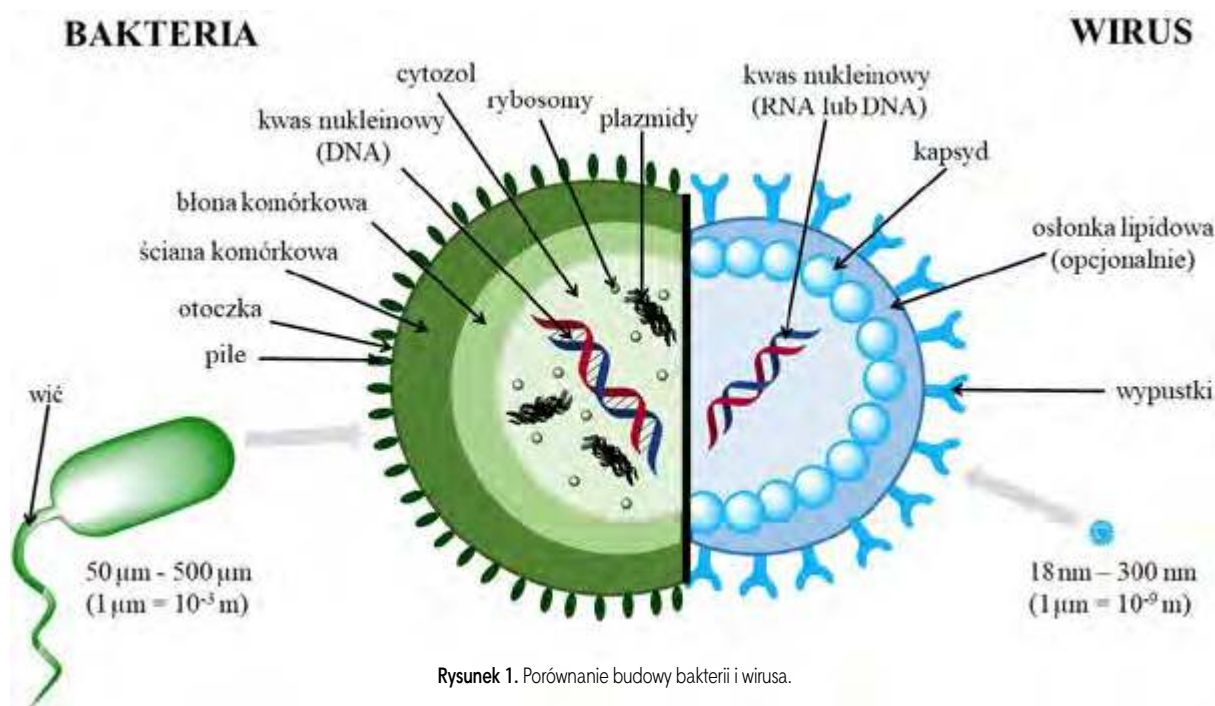
Dezynfekcja (inaczej odkażanie) jest to proces, który prowadzi do zmniejszenia ilości mikroorganizmów chorobotwórczych, takich jak bakterie, wirusy, grzyby czy pasożyty w celu zapobiegania zakażeniu. Dezynfekcję przeprowadza się stosując metody fizyczne, chemiczne oraz metody termiczno-chemiczne. Jednak najczęściej stosowaną i powszechnie dostępną metodą odkażania rąk jest dezynfekcja chemiczna, w której wykorzystuje się roztwory substancji o różnych właściwościach. Najczęściej są to preparaty zawierające alkohol w formie płynnej, żelowej lub piankowej.

Bakteria a wirus – czym się różnią?

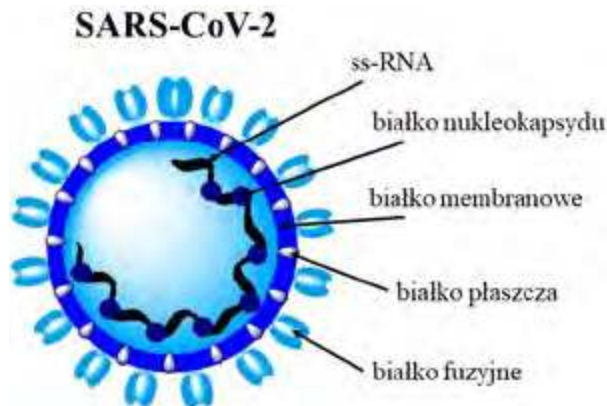
Główne różnice pomiędzy bakterią a wirusem dotyczą ich rozmiarów, budowy oraz sposobie ich działania.

Wirusy, czyli wewnątrzkomórkowe pasożyty bezwzględne, to mikroskopijne (milion razy mniejsze od bakterii) cząstki zakaźne infekujące wszystkie formy życia, niezdolne do namnażania się poza komórką gospodarza (człowieka, zwierzęcia czy bakterii). Wirusy nie są zaliczane do organizmów żywych, aczkolwiek wykazują pewne cechy istot żywych, takie jak struktura białkowa, nie mają jednak budowy komórkowej. Każdy wirus składa się z cząsteczki kwasu nukleinowego (DNA lub RNA), która otoczona jest kapsydem białkowym. Dodatkowo, w zależności od rodzaju wirusa mogą one posiadać osłonkę lipidową pokrytą wypustkami. Drobnoustroje te rozmnażają się jedynie poprzez wykorzystanie żywych komórek gospodarza, w którym bytują.

Bakterie, w przeciwieństwie do wirusów, to organizmy żywe posiadające bardziej skomplikowaną budowę – komórkową, które mogą żyć samodzielnie poza organizmem gospodarza. Najbardziej wewnętrznym elementem budowy komórki bakteryjnej jest cytozol, w którym zanurzone są: nukleoid (zawierający DNA), plazmidy, rybosomy oraz mezosomy. Wnętrze bakterii otoczone jest błoną komórkową oraz ścianą komórkową. U wielu bakterii występują też włosowate struktury białkowe: fimbrie (w tym – pile), ułatwiające przyleganie bakterii do innej komórki oraz rzęski (wici).



Rysunek 1. Porównanie budowy bakterii i wirusa.



Rysunek 2. Budowa koronawirusa SARS-CoV-2.

służące do poruszania się. Dodatkowo bakterie mogą tworzyć kolonie i intensywnie ostatnio badane filmy bakteryjne.

Wirusy przenikają do wnętrza komórek organizmu gospodarza i wykorzystują je, aby się namnażać. W konsekwencji zainfekowana komórka pęka, a jej zawartość wylewa się. Następnie nowe wirusy mogą infekować kolejne komórki. W związku z tym wrogami organizmu stają się jego własne komórki. Z kolei bakterie namnażają się w ciele gospodarza, ale są zwalczane przez układ immunologiczny nosiciela.

Nowy koronawirus SARS-CoV-2 należy do wirusów otoczkowych, przyjmuje kulisty kształt i rozmiary od 60 do 140 nanometrów. Na swojej powierzchni posiada charakterystyczne wypustki, przez co przypomina koronę słoneczną – stąd też nazwa tej rodziny wirusów. W jego budowie wyróżnia się genom, który stanowi jednoniciowe RNA o dodatniej polarności (+ss-RNA), wykorzystywane jako matryca do syntezy białek. Strukturę koronawirusa tworzą cztery rodzaje białek: fuzyjne, płaszcza, błonowe oraz nukleokapsydu. Białko nukleokapsydu pełni funkcję ochronną dla dużej cząsteczki RNA (ok. 30000 nukleotydów), ponadto uczestniczy w modyfikacji procesów komórkowych i replikacji wirusa. Białka płaszcza odpowiadają m. in. za tworzenie wirionów. Glikoproteiny powierzchniowe wchodzi w interakcję z receptorami na powierzchni błony komórek gospodarza. Dzięki obecności białek fuzyjnych na powierzchni, złożonych z dwóch podjednostek, wirus może infekować komórki, dostając się do ich wnętrza na drodze endocytozy.

Płyny dezynfekujące dłonie

Płyny dezynfekujące dłonie to preparaty powodujące niszczenie drobnoustrojów i ich przetrwalników (tj. form spoczynkowych, umożliwiających organizmom przetrwanie niekorzystnych dla nich warunków środowiskowych). Mają szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego, przy minimalnym ryzyku wywołania oporności na środki odkażające. Najczęściej stosowane są w przypadku ograniczonego dostępu do mycia rąk, głównie podczas podróży czy w trakcie pracy.

Komercyjne dostępne płyny dezynfekcyjne to głównie roztwory alkoholowe. Preparaty te mogą zawierać jeden lub kilka rodzajów alkoholu, a także inne aktywne składniki, substancje pomocnicze i składniki nawilżające tzw. humektanty.

Alkohole

Środki do odkażania rąk na bazie alkoholu o optymalnej skuteczności niszczenia drobnoustrojów zawierają zazwyczaj metanol, etanol, izopropanol, propanol lub mieszaninę tych substancji.

Należy jednak pamiętać, że zwiększone stężenie alkoholu w preparacie nie jest równoznaczne ze zwiększoną skutecznością dezynfekcji. Nadmierne stężenie alkoholu powoduje wzmożoną agresję wobec białek. Proces niszczenia zewnętrznej osłony drobnoustroju zachodzi zbyt szybko, w związku z czym koagulujące białka tworzą nieprzepuszczalną warstwę na jego powierzchni. Utworzenie szczelnej otoczki uniemożliwia wnikanie cząsteczek alkoholu do wnętrza mikroorganizmu, przez co nie dochodzi do jego całkowitego zniszczenia.

Alkohole wykazują wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii Gram dodatnich, Gram ujemnych, prątków, grzybów oraz wirusów lipofilnych (osłonkowych). Działają natomiast słabiej na wirusy hydrofilne (bezosłonkowe) oraz przetrwalniki.

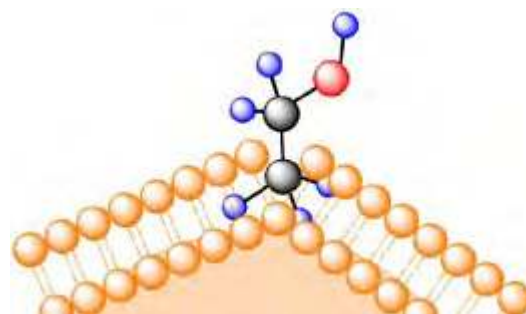
Optymalne stężenie alkoholu w preparacie dezynfekującym to około 60-80%. Przykładowo dla zabicia bakterii pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*) lub *Salmonelli* optymalne stężenie alkoholu to 70%. Z kolei na wirusy, głównie te posiadające otoczkę, a więc np. na koronawirusy, wirusa grypy czy HIV, najbardziej zabójczo działa roztwór o 60-procentowej zawartości alkoholu. Mechanizm tego procesu polega na tym, że cząsteczki alkoholu częścią węglowodorową wnikają pomiędzy cząsteczki fosfolipidów osłonki wirusa, powodując destabilizację błony lipidowej, a w jego wnętrzu wywołują denaturację kwasu nukleinowego DNA lub inhibicję RNA i zahamowanie syntezy białek, a tym samym dezaktywację wirusa.

Substancje utleniające

Do preparatów dezynfekujących dodaje się również substancje utleniające, ze względu na ich działanie oksydacyjne wobec białek oraz kwasów nukleinowych. Najczęściej stosowana jest woda utleniona (tj. 3% roztwór nadtlenku wodoru H_2O_2), która wywołuje denaturację białek, a tym samym degradację błon komórkowych, przez co tracą one swoją aktywność biologiczną.

Humektanty

Humektanty to związki o właściwościach nawilżających. Najczęściej są to substancje higroskopijne o strukturze



Rysunek 3. Wnikanie cząsteczki alkoholu w błonę lipidową wirusa.

pozwalającej na absorbowanie i wiązanie cząsteczek wody z otoczenia. Głównym zadaniem humektantów jest zatrzymanie wilgoci w miejscu ich użycia tj. warstwie rogowej naskórka. Najbardziej popularnym składnikiem nawilżającym jest gliceryna, która doskonale utrzymuje wilgoć.

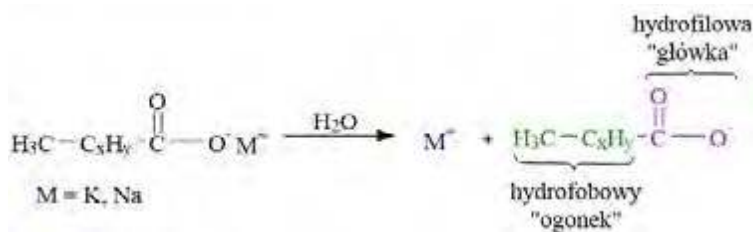
Do przygotowania płynu dezynfekującego można zastosować szereg innych środków zmiękczających i pielęgnujących skórę, pod warunkiem, że są mieszalne z wodą oraz alkoholem i nie zwiększają toksyczności oraz nie wywołują reakcji alergicznych.

Mydło przede wszystkim!

Mydła to sole metali i wyższych kwasów tłuszczowych o 12-20 atomach węgla (np. palmitynowy $C_{15}H_{31}COOH$, stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$, oleinowy $C_{17}H_{33}COOH$), znane jako środki powierzchniowo czynne zdolne do zmniejszania napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz degradacji błon lipidowych bakterii i wirusów.

W roztworach wodnych cząsteczki mydła dysocjują na kation metalu i anion reszty kwasu tłuszczowego.

Wszystkie drobnoustroje posiadające lipidową osłonkę, między innymi nowy koronawirus, Ebola czy HIV, otaczane są resztami kwasu tłuszczowego. Lipofilowe (hydrofobowe) ogonki reszty kwasu tłuszczowego wsuwają się pomiędzy lipidy błony komórkowej lub otoczki wirusa, powodując dziurawienie osłonki, a później jej rozrywanie. Następnie zawartość wnętrza drobnoustroju wylewa się do otaczającego go środowiska w wyniku czego mikroorganizm zostaje dezaktywowany (Rys. 5). Mydło dodatkowo oddziałuje na wiązania chemiczne, dzięki którym zarazki przylegają do powierzchni naszej skóry. Dzięki temu mikroby zostają nie tylko pozbawione aktywności biologicznej, ale również otoczone cząsteczkami mydła unoszą się w wodzie i zostają spłukane z powierzchni skóry.



Rysunek 4. Budowa i schemat dysocjacji soli kwasu tłuszczowego.

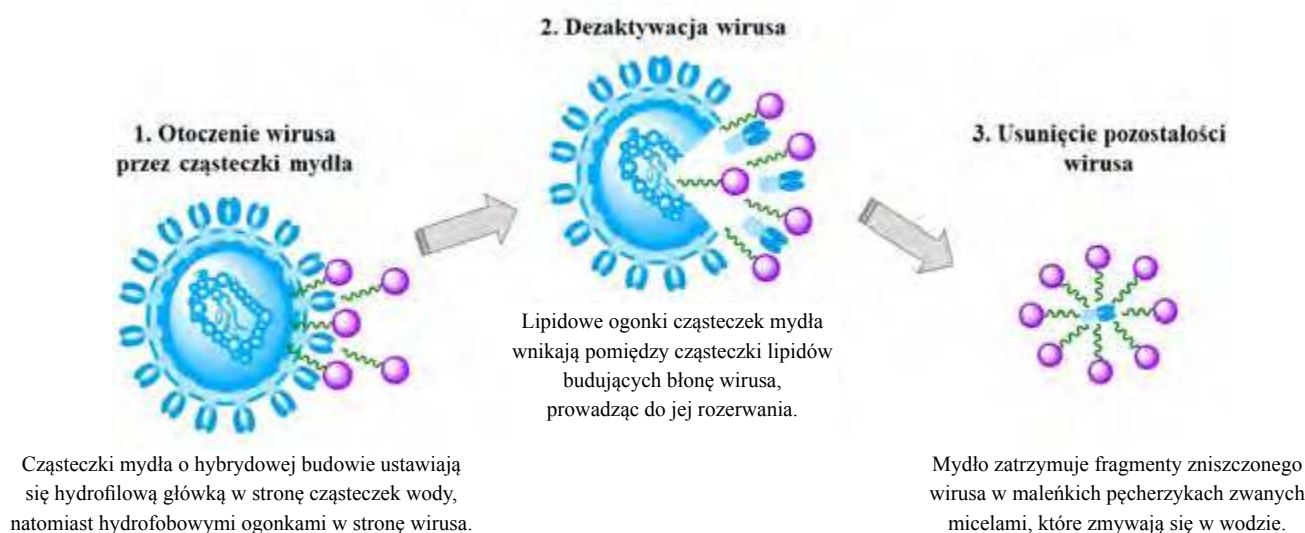
Płyn dezynfekujący DIY

W związku z rozwijającą się epidemią koronawirusa Światowa Organizacja Zdrowia – WHO (*World Health Organization*) opublikowała kilka przepisów na płyny do dezynfekcji rąk. Podstawą w zaprezentowanym przepisie będzie wysokoprocentowy alkohol oraz produkty powszechnie dostępne w aptekach czy drogeriach. Do przygotowania 100 ml domowego środka antyseptycznego, posłużą następujące składniki:

- 70 ml spirytusu 95%
- 20 ml żelu aloesowego
- 5 ml gliceryny
- 5 ml wody utlenionej
- olejek zapachowy

Alkohol należy wlać do szklanego naczynia, pamiętając o właściwej proporcji w celu zachowania stężenia, które ma największą rolę w procesie zabijania drobnoustrojów. Następnie należy dodać żel aloesowy, glicerynę oraz wodę utlenioną i całość dokładnie wymieszać. Tak przygotowany preparat można przelać do buteleczki z dozownikiem bądź atomizerem. Do gotowego płynu można dodać kilka kropel ulubionego olejku zapachowego, aby zneutralizować zapach alkoholu.

Mgr Amanda Kulpa-Koterwa
Katedra Chemii Analitycznej,
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański



Rysunek 5. Mechanizm działania cząsteczek mydła na wirusy.

Wszystkie rysunki zostały wykonane przez autora z wykorzystaniem programów ChemDraw, PowerPoint oraz Photoshop.



52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

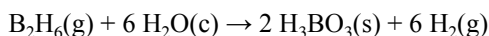
Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

ZADANIA TEORETYCZNE – część II

ZADANIE 6. Poznaj zasady termodynamiki poprzez podróż międzygwiazdą

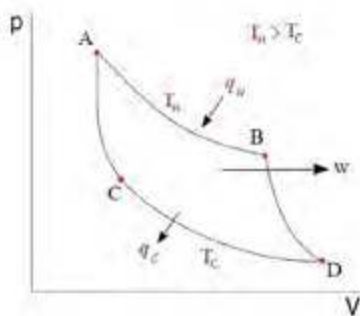
Część 1

W hipotetycznym wszechświecie, nieznana ilość diboranu podlega następującej reakcji:



Założ, że w tym hipotetycznym wszechświecie, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ powstałe w tej reakcji uległ całkowitej sublimacji w temperaturze 300 K. Niezbędna do tej sublimacji energia została uzyskana z pracy wykonanej w trakcie **pojedynczego cyklu** idealnego silnika cieplnego, w którym jeden mol jednoatomowego gazu doskonałego podlega cyklowi opisanemu przez poniższy diagram: ciśnienie (p) – objętość (V):

- A→B; izotermiczne odwracalne rozprężanie, związane z pobieraniem 250 J na drodze przeniesienia ciepła (q_H) w temperaturze 1000 K (T_H) z gorącego zbiornika.
- B→D; odwracalne, adiabatyczne rozprężanie.
- D→C; izotermiczne, odwracalne sprężanie w temperaturze 300 K (T_C), przebiegające z uwolnieniem pewnej ilości ciepła (q_C) do zimnego zbiornika.
- C→A; odwracalne adiabatyczne sprężanie.

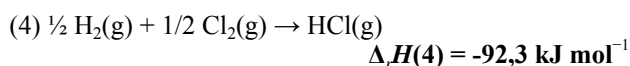
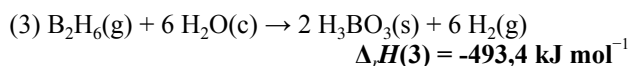
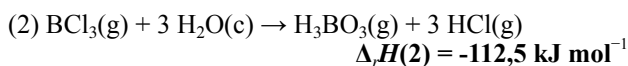
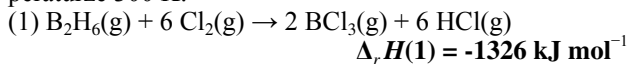


Po przepływach ciepła pozostała energia uwalniana jest w postaci pracy (w). Wartości q_C i q_H są powiązane z T_C i T_H w następujący sposób:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Wydajność cyklu wyznacza się przez podzielenie pracy wykonanej w ramach cyklu (w) przez ciepło pochłonięte w trakcie cyklu (q_H).

Dane są zmiany entalpii następujących reakcji w temperaturze 300 K:



6.1. Oblicz molową entalpię sublimacji (w kJ mol^{-1}) dla H_3BO_3 w 300 K.

6.2. Oblicz $\Delta_r U$ (energię wewnętrzną) w jednostkach kJ mol^{-1} w 300 K dla podanych wyżej reakcji (2) i (4) (załóż, że każdy gazowy składnik w każdej reakcji zachowuje się jak gaz doskonały).

6.3. Oblicz całkowitą pracę wykonaną przez silnik cieplny ($|w|$) w jednostkach J i całkowitą ilość ciepła uwolnionego do zimnego zbiornika ($|q_C|$) w jednostkach J.

6.4. Oblicz wydajność opisanego wyżej silnika cieplnego.

6.5. Oblicz zmianę entropii (ΔS) dla procesów A→B i D→C w silniku cieplnym, w jednostkach J K^{-1} .

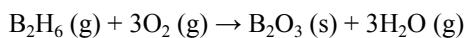
6.6. Oblicz zmianę energii Gibbsa (entalpii swobodnej) (ΔG), w jednostkach J, dla procesów A→B i D→C w silniku cieplnym.

6.7. Oblicz stosunek ciśnienia w punkcie A do ciśnienia w punkcie B w cyklu (standardowe ciśnienie: 1 bar)

6.8. Oblicz ilość $\text{H}_2(\text{g})$ (w molach) wytworzonego w zgodnie z reakcją o schemacie podanym na początku zadania, w trakcie jednego cyklu silnika cieplnego.

Część 2

Podróże międzygwiazdne można zrealizować używając diboranu jako paliwa raketowego. Poniższe równanie ilustruje spalanie diboranu:



Badano spalanie diboranu w zamkniętym zbiorniku o objętości 100 L, w różnych temperaturach i otrzymano charakterystykę warunków równowagi.

	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0,38 mol	0,49 mol
H ₂ O	0,20 mol	0,20 mol

Cząstkowe ciśnienie O₂(g) ustalono na poziomie 1 bara i utrzymywano na tej wartości dla wszystkich warunków. Załóż, że w tym hipotetycznym wszechświecie $\Delta_r S^\circ$ i $\Delta_r H^\circ$ nie zależą od temperatury, standardowa molowa entropia (S°) B₂O₃(s) nie zmienia się z ciśnieniem, wszystkie składniki gazowe zachowują się jak gazy doskonałe oraz że wszystkie substancje pozostają w tej samej fazie, bez ulegania dalszemu rozkładowi przed i po reakcji, we wszystkich temperaturach. Dla takich warunków:

6.9. Oblicz K_p (ciśnieniową stałą równowagi) w 8930 K i 9005 K.

6.10. Oblicz $\Delta_r G^\circ$ reakcji (w kJ mol⁻¹) w 8930 K i 9005 K. (Jeśli nie możesz obliczyć K_p , w obliczeniach użyj wartości K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5)

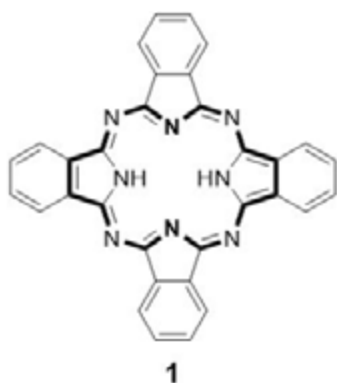
6.11. Oblicz $\Delta_r G^\circ$ (w jednostkach kJ mol⁻¹), $\Delta_r H^\circ$ (w jednostkach kJ mol⁻¹) oraz $\Delta_r S^\circ$ (w jednostkach J mol⁻¹ K⁻¹) reakcji spalania w 298 K. (jeśli nie możesz obliczyć K_p , w obliczeniach użyj K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5)

6.12. Zaznacz właściwą odpowiedź w tabeli przez określenie czy reakcje spalania są uprzywilejowane, czy nie w podanych temperaturach T , pod standardowym ciśnieniem (1 bar)

6.13. Oblicz $\Delta_r H$ (kJ mol⁻¹) oraz S° (kJ mol⁻¹ K⁻¹) dla H₂O(g) na podstawie wartości podanych w poniższej tabeli. ($\Delta_r H$ = entalpia tworzenia, S° = standardowa entropia) (Jeśli nie możesz obliczyć $\Delta_r H^\circ$ i $\Delta_r S^\circ$ reakcji spalania, użyj wartości ΔH° = 1000 kJ mol⁻¹, ΔS° = 150 J K⁻¹ mol⁻¹)

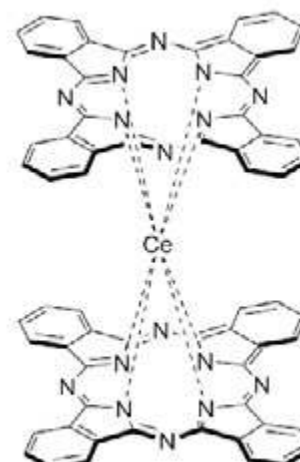
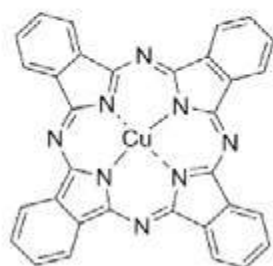
	$\Delta_r H$ (298 K)	S° (298 K)
B ₂ H ₆ (g)	36,40 kJ mol ⁻¹	0,23 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂ (g)	0,00 kJ mol ⁻¹	0,16 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
B ₂ O ₃ (s)	-1273 kJ mol ⁻¹	0,05 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹

ZADANIE 7. Ftalocyjaniny



Emeritus Professor Özer Bekaroğlu

7.1. Ile elektronów π znajduje się w narysowanym wytłuszczoną linią obszarze cząsteczki H₂Pc w związku **1** pokazanym wyżej?



Ftalocyjaniny (Pc) zawierające jeden lub dwa jony metali nazywane są metalofthalocyjaninami (MPc). Wykazują różne geometrie cząsteczek, jak pokazują powyższe rysunki.

7.2. Wypełnij tabelę przez określenie liczby koordynacyjnej jonów centralnych w **2-5**.

Jon centralny	Jon miedzi	Jon tytanu	Jon krzemu	Jon ceru
Liczba koordynacyjna				

7.3. Wypełnij tabelę przez określenie stopnia utlenienia każdego metalu (Cu, Ti oraz Ce) w **2, 3 i 5**.

Metal w związku chemicznym	2	3	5
Stopień utlenienia			

7.4. Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie struktury geometrycznej związków **2-5**.

Geometria	Związek
Oktaedr	
Pryzmat kwadratowy	
Piramida kwadratowa	
Płaski kwadrat	

7.5. Wypełnij tabelę w arkuszu odpowiedzi przez określenie magnetycznych właściwości związków **2-5**. Użyj litery „p” na określenie właściwości paramagnetycznych, natomiast „d” dla oznaczenia właściwości diamagnetycznych.

Związek	Właściwość magnetyczna
2	
3	
4	
5	

7.6. Napisz konfigurację elektronową stanu podstawowego dla jonu krzemu (Si) w związku **4** i **określ** wszystkie liczby kwantowe dla elektronów 2p w jego stanie podstawowym.

	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	<i>m_s</i>
Liczby kwantowe elektronów 2p				

Niezawierająca metalu ftalocyjanina (**1**, H₂Pc) jest zwykle otrzymywana przez cyklotetrameryzację ftalonitryli.

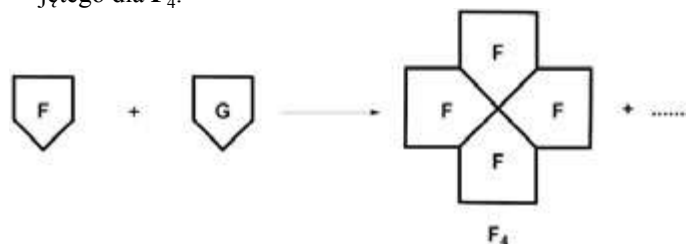
ZADANIE 8. Związki boru i magazynowanie wodoru

Borowodorek sodu (NaBH₄) i borazan (BNH₆) to najbardziej intensywnie badane materiały do magazynowania wodoru. W zadaniu tym zapoznasz się z chemią boru i zastosowaniem związków boru jako materiałów do magazynowania wodoru. Boraks (Na₂B₄O₇·nH₂O) jest minerałem boru, wydobywanym przez *ETI Mining Company* w Turcji. NaBH₄ można otrzymać przez redukcję bezwodnego bo-

Z drugiej strony, ftalocyjaniny zawierające różne podstawniki, nazywane dlatego asymetrycznymi, mogą być otrzymywane drogą statycznej cyklizacji dwóch różnych ftalonitryli. Metoda ta nie jest selektywna i otrzymany produkt jest mieszaniną wszystkich możliwych izomerów.

7.7. Narysuj możliwe produkty, które mogą wystąpić w metodzie statystycznej cyklizacji z użyciem **F** i **G**. Jeśli istnieją jakiegokolwiek stereoizomery, oznacz je jako *cis*- lub *trans*-.

- **F** i **G** reprezentują dwa różne symetryczne ftalonitryle.
- Jednym z produktów jest F₄, podany niżej.
- Narysuj inne produkty w formacie podobnym do przyjątego dla F₄.



Ftalocyjaniny stosowane są jako fotouczulacze w terapii fotodynamicznej (PDT) nowotworów z powodu silnego absorbowania przez nie promieniowania w zakresie widzialnym i wysokich molowych współczynników absorpcji. Trzy zasadnicze składniki stosowane są w terapii PDT: **fotouczulacz**, światło i tlen. Żaden z nich nie jest sam w sobie toksyczny, ale łącznie inicjują reakcję fotochemiczną, w wyniku której powstaje cytotoksyczny tlen singletowy (¹O₂), które może niszczyć komórki rakowe.

(multipletowość) ¹O₂

- Multipletowość poziomu energetycznego definiowana jest jako 2S+1
- Jeśli 2 spiny są równoległe, (↑↑), S = 1, a jeśli są antyrównoległe (↑↓), S = 0.

7.8. Narysuj diagram orbitali molekularnych (MO) dla najniższego singletowego stanu ditlenu (¹O₂) i oblicz rząd wiązania. W tym stanie nie ma niesparowanych elektronów!

7.9. Jeśli długość fali światła, potrzebnego do wzbudzenia tlenu trypletowego do singletowego wynosi 1270 nm, **oblicz** energię (w kJ na mol) niezbędną do tego przejścia.

raksu metalicznym sodem, pod wysokim ciśnieniem gazowego wodoru, w obecności dwutlenku krzemu (krzemionki) w 700°C; jest to proces Bayera. W procesie tym cała ilość wodoru magazynowana jest w postaci NaBH₄. Z drugiej strony, wykazano, że borazan (BNH₆) można otrzymać w reakcji NaBH₄ i siarczanu amonu w suchym tetrahydrofuranie (THF) w 40°C (**Wskazówka:** Synteza BNH₆ musi

być prowadzona pod dobrze wentylowanym wyciągiem, ponieważ jednym z jej produktów ubocznych jest palny gaz. O ile NaBH_4 jest związkiem jonowym, to borazan jest adduktem kwasu i zasady Lewisa.



8.1. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy NaBH_4 z bezwodnego boraksu.

8.2. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy borazanu z NaBH_4 .

8.3. Narysuj wzory, pokazujące molekularną geometrię jonu $[\text{BH}_4]^-$ i cząsteczki BNH_6 .

8.4. Oblicz zawartość wodoru (w procentach masowych) w NaBH_4 i BNH_6 .

Wodór zmagazynowany w obu związkach można uwolnić na drodze reakcji hydrolizy, w obecności odpowiedniego katalizatora, w temperaturze pokojowej. W trakcie reakcji hydrolizy uwalniają się 4 i 3 mole gazowego H_2 z hydrolizy, odpowiednio, 1 mola NaBH_4 i BNH_6 , z równoczesnym tworzeniem anionu metaboranu, zawierającego wiązania B-O.

8.5. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznych hydrolizy NaBH_4 i BNH_6 .

Jednym z najprostszych trwałych połączeń oksoboranowych jest tritlenek diboru (B_2O_3). Można wytworzyć wyższe oksoborany, takie jak $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ zawierające cykliczne struktury z wiązaniami B-O. Ze względu na to, że B_2O_3 jest związkiem kwasowym, reaguje on łatwo z wodą z wytworzeniem kwasu borowego (H_3BO_3). Z drugiej strony, prowadzona w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia reakcja B_2O_3 z amoniakiem prowadzi do dwuwymiarowego azotku boru, który składa się z płaskich arkuszy typu grafitowego, o naprzemiennych atomach B i N.

8.6. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych syntezy kwasu borowego i azotku boru.

8.7. Narysuj struktury molekularne jonu $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, kwasu borowego i pojedynczej, dwuwymiarowej warstwy azotku boru. **Wskazówka:** pokaż przynajmniej 10 atomów B w strukturze azotku boru.

Co więcej, związki B-H, nazywane boranami (borowodorami), stanowią ważną klasę połączeń boru. Najprostszym trwałym boranem jest diboran (B_2H_6), a wiele wyższych tego typu boranów można otrzymać przez pirolizę diboranu. Diboran można otrzymać w reakcji metatezy halogenku boru i źródła wodoru.

8.8. Napisz uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy diboranu na drodze oddziaływania BF_3 i LiBH_4 . **Wskazówka:** oba produkty są związkami boru.

8.9. Narysuj geometrię molekularną cząsteczki diboranu. **Wskazówka:** w tej cząsteczce nie ma wiązania B-B.

BH_3 (boran) jest nietrwałą, wysoce reaktywną cząsteczką. Nie jest zatem możliwe wyizolowanie tego związku jako BH_3 w zwykłych warunkach. Można go jednak ustabilizować poprzez reakcję z tlenkiem węgla, z wytworzeniem boranu karbonylowego (BH_3CO), który jest związkiem o charakterze adduktu boranu. Otrzymywanie BH_3CO ma istotne znaczenie dla poznania właściwości chemicznych boranów, ponieważ wskazuje na prawdopodobne istnienie cząsteczki boranu.

8.10. Naszkicuj kropkową strukturę Lewisa cząsteczki BH_3CO , wskazując formalne ładunki.

8.11. Które ze stwierdzeń podanych niżej dotyczy wiązania C-O cząsteczki CO w trakcie tworzenia wiązania między BH_3 i CO? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

- ☐ Wydłuża się z powodu zwrotnego wiązania π od BH_3 do CO.
- ☐ Wydłuża się, ponieważ CO jest donorem elektronów wiązania π do BH_3 .
- ☐ Brak lub tylko niewielka zmiana długości wiązania, ponieważ CO jest donorem głównie swoich niewiążących elektronów do BH_3 .
- ☐ Skraca się, ponieważ CO jest donorem antywiążących elektronów π^* do BH_3 .

Borazyna składa się z cyklicznego układu jednostek B-N, powiązanych pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami, z atomami wodoru przyłączonymi do tych atomów i ma wzór sumaryczny $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Jest izostrukturalna z benzenem. Borazynę można otrzymać na drodze dwuetapowej procedury, na którą składa się synteza symetrycznie trójpodstawionych chloropochodnych borazyny ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) w wyniku reakcji chlorku amonu z trichlorkiem boru oraz następcza redukcja $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ za pomocą LiBH_4 w THF.

8.12. Napisz uzgodnione równania reakcji chemicznych opisujące dwuetapową syntezę borazyny, rozpoczynając się od chlorku amonu w THF (tetrahydrofuranie). **Wskazówka:** THF stabilizuje jeden z produktów poprzez tworzenie adduktu typu kwas-zasada Lewisa.

8.13. Narysuj molekularne struktury borazyny i jej symetrycznie trójpodstawionej chloropochodnej.

Katalizatory są substancjami, które przyspieszają szybkości reakcji przez umożliwienie ich biegu drogą o niższej energii. Katalityczna aktywność katalizatorów jest zwykle określana przez częstość obrotów (ang. *turnover frequency*, TOF), obliczaną przez podzielenie liczby moli produktu przez liczbę moli aktywnego katalizatora i przez czas ($\text{TOF} = \text{liczba moli produktu} / (\text{mol katalizatora} \times \text{czas})$). Typową w przebiegu hydrolizy BNH_6 przeprowadzono w 10,0 mL wody, używając 100,0 mM BNH_6 i 5,0 mg katalizatora CuPt/C (nanocząstek stopu CuPt naniesionych na sadzę, zawierającą 8,2 mas% atomów Pt). W ciągu 5 minut powstało 67,25 mL gazowego wodoru.

8.14. Zakładając, że reakcja katalityczna przebiega w warunkach normalnych (1 atm i 273,15 K), **oblicz** wartość TOF (min^{-1}) katalizatora CuPt/C, **odnosząc ją wyłącznie do atomów Pt**, dla hydrolizy BNH_6 , na podstawie objętości wydzielonego wodoru.

W wyniku szczegółowej analizy krystalograficznej zsyntetyzowanych nanocząstek stopu Cu_xPt_y (indeksy dol-

ne oznaczają procenty molowe atomów w strukturze stopu), określono, że komórka elementarna sieci regularnej ściennie centrowanej (ang. *face centered cubic*, fcc) jest tworzona przez atomy Pt, i uważa się, że atomy Pt na ścianie komórki elementarnej fcc są zastępowane przez atomy Cu, z wytworzeniem nanocząstek stopu Cu_xPt_y z przemieszczeniem atomów. Na podstawie tych informacji odpowiedz na następujące pytania/polecenia:

8.15. Wyznacz skład nanocząstek stopu poprzez określenie wartości x i y w składzie stopu Cu_xPt_y .

8.16. Naszkicuj kształt opisanej krystalicznej komórki elementarnej Cu_xPt_y , nanocząstek stopu poprzez pokazanie rozmieszczenia atomów w tej komórce.

8.17. Inny stop ma skład Cu_2Pt_1 . Załóż, że stop ten charakteryzuje się także komórką elementarną typu fcc o długości krawędzi 380 pm, ale atomy Cu i Pt są losowo rozłożone w pozycjach atomowych. **Oblicz** gęstość tego stopu w g/cm^3 .

ZADANIE 9. Ilościowe oznaczanie metali ciężkich

W celu określenia ilościowej zawartości jonów metali ciężkich w zbiorniku ze ściekami z fabryki, analityk przeprowadził następujące etapy badań w 298 K:

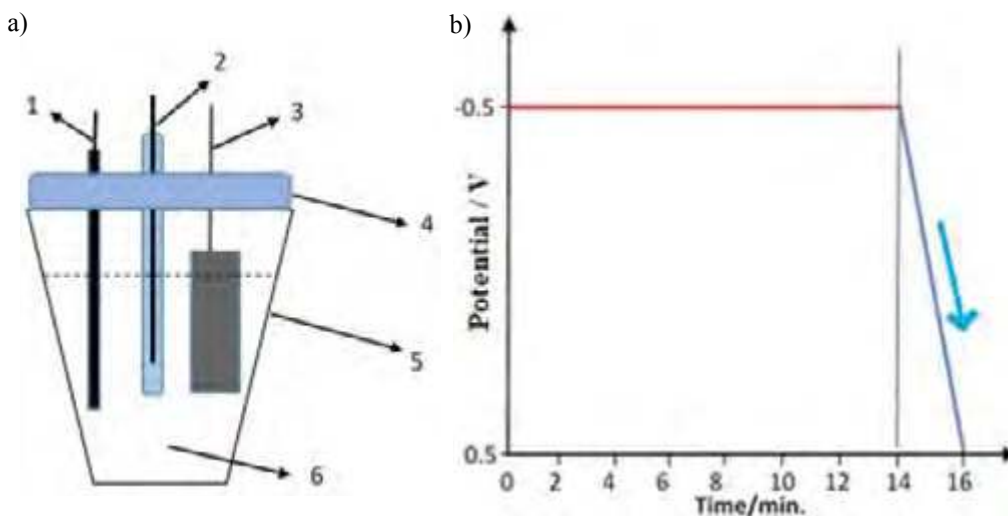
Etap 1) Próbkę, każda o objętości 10 mL, zostały pobrane z pięciu różnych obszarów zbiornika, wymieszane w zlewce o poj. 100 mL, a następnie mieszane przez 5 minut za pomocą mieszadła magnetycznego.

Etap 2) Ze 100 mL zlewki pobrano próbkę o obj. 10 mL i dodano, mieszając, 142 mg Na_2SO_4 , po czym roztwór przeniesiono do trójelektrodowego naczynka elektrolitycznego, pokazanego na rys. 1a. W tym elektrochemicznym

naczynku: drucik Pt, Ag/AgCl (3 M KCl) i folia Pt służyły jako elektrody, odpowiednio: pracująca, odniesienia i przeciwlektroda.

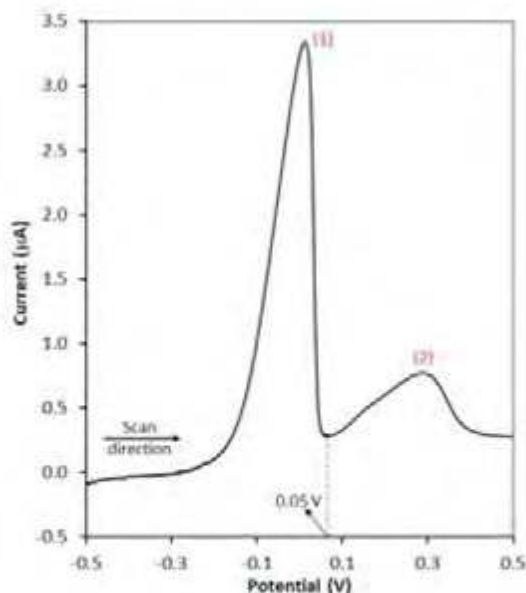
Etap 3) Trzy elektrody połączono z potencjostatem i przez 14 minut narzucano stały potencjał $-0,5$ V względem Ag/AgCl, jak pokazano to na rys. 1b (linia pozioma). Uznano, że 14 minut to czas wystarczający dla całkowitego przebiegu oczekiwanych reakcji elektrochemicznych.

Etap 4) Elektrody zostały opłukane wodą destylowaną, umieszczone w innym naczynku elektrochemicznym, zawierającym 10 mL 0,1 M roztworu H_2SO_4 ; potencjał był



Rysunek 1. a) Schemat naczynka elektrochemicznego; 1) Elektroda pracująca (drucik Pt), 2) elektroda odniesienia (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) elektroda pomocnicza (folia Pt), 4) pokrywa naczynka, 5) naczynko elektrochemiczne, 6) 10 mL roztworu próbki. **b)** Zmiana potencjału elektrody pracującej w funkcji czasu. Oś y: potencjał/V vs. Ag/AgCl, oś x: czas/min.

(a)



(b)



Rysunek 2. a) Przebieg zależności między zmieniającym się potencjałem elektrody pracującej a prądem w 0,1 M roztworze H_2SO_4 po utrzymywaniu potencjału przy stałej wartości $-0,50 \text{ V}$ dla 10 mL próbki ścieków, jak pokazano na rys. 1b (linia pozioma). Oś y: prąd/ μA , oś x: potencjał/V vs. Ag/AgCl, b) Widok na szczyty: Wielki i Mały Ararat.

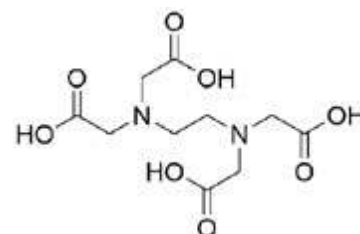
teraz zmieniany między $-0,5$ i $+0,50 \text{ V}$, jak pokazano na rysunku 1b (linia zstępująca w ciągu 2 min.). Odpowiadające temu eksperymentowi dane prąd vs. potencjał pokazano na rys. 2a, a ich kształt przypomina piękny widok *Mount Ararat* (Ağrı Dağı), najwyższej góry w Turcji (rysunek 2b).

Etap 5) Pobraną inną 10 mL próbkę roztworu przygotowanego w etapie 1 i potraktowaną ją kolejno tak, opisano w etapie 2 i 3. Elektrody opłukano wodą destylowaną i umieszczono w 10 mL 0,1 M roztworu H_2SO_4 . Następnie potencjał elektrody pracującej utrzymywano na stałej wartości $+0,05 \text{ V}$ przez 14 minut. Przyjęto, że 14 minut to czas wystarczający do pełnego przebiegu oczekiwanych reakcji elektrochemicznych.

Etap 6) Po przeprowadzeniu etapu 5, roztwór w naczynku elektrochemicznym umieszczono w odpowiednim piecu i odparowano w 150°C , do otrzymania suchej pozostałości.

Etap 7) 5 mL roztworu kwasu etylenodiaminatetraoctowego (EDTA, H_4Y) (Rysunek 3) dodano do stałej substancji otrzymanej w etapie 6 i całość wytrząsano do jej rozpuszczenia. Wiadomo, że 1 mL roztworu EDTA jest równoważny 3,85 mg/mL BaCO_3 . Następnie doprowadzono pH roztworu do 10,0. Nadmiar EDTA odmiareczkowano mianowanym 0,0010 M roztworem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i zaobser-

wowano, że do osiągnięcia punktu końcowego zostało zużyte zostało 95,60 mL roztworu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.



Rys. 3. Budowa cząsteczki EDTA

- W wodzie nasyconej H_2S , równowagowe stężenie $[\text{H}_2\text{S}]$ wynosi 0,1 M.

Iloczyny rozpuszczalności:

$$K_{sp}(\text{NiS}) = 4,0 \times 10^{-20}; K_{sp}(\text{CuS}) = 1,0 \times 10^{-36}$$

Stałe dysocjacji

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9,6 \times 10^{-8}; K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1,3 \times 10^{-14}$$

Reakcja	E° / V (dla 298 K)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{c}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0,24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0,34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	+1,23

9.1. Który proces może być przypisany któremu pikowi 1 i pikowi 2, odpowiednio, na rys. 2a? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

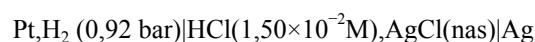
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Cu / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Ni
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Cu / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Ni

9.2. Które stwierdzenie jest właściwe, jeśli przyłożony zostanie potencjał $-1,2 \text{ V}$ zamiast $0,5 \text{ V}$ w pierwszym etapie (linia pozioma) na rysunku 1b? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

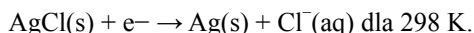
- ☐ wydzielanie NO
- ☐ wydzielanie NO_2
- ☐ wydzielanie azotu
- ☐ wydzielanie tlenu
- ☐ wydzielanie wodoru

9.3. Oblicz szybkość zmian potencjału odpowiadającą danym pokazanym na rys. 2a, w jednostkach mV/s, dla 298 K.

Zmierzony potencjał podanego niżej ogniwa wynosi 0,437 V:



9.4. Oblicz wartość standardowego potencjału elektrodowego (V) półogniwa:



UWAGA: Musisz podać wszystkie swoje obliczenia.

9.5. Który z poniższych opisów jest głównym celem etapu 5 w tej analizie? **Zaznacz** właściwy kwadracik.

- ☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu stopu Ni–Cu
☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu Ni
☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu i Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni
☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Cu z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni
☐ Elektrochemiczne roztwarzanie do roztworu Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

9.6. Zapisz w Arkuszu Odpowiedzi, w postaci jonowej, równania przebiegające w trakcie reakcji kompleksowania i odmiareczkowania nadmiaru w etapie 7.

9.7. Oblicz stężenie Ni^{2+} w mg/L w ściekach fabrycznych. *Uwaga:* Musisz pokazać wszystkie obliczenia.

9.8. Oblicz minimalną wartość pH odpowiadającą rozpoczęciu strącania się jonów Ni^{2+} w roztworze otrzymanym *etapie 5*, w wyniku nasycania roztworu gazowym H_2S aż do osiągnięcia stanu nasycenia. Jeśli nie możesz rozwiązać problemu **9.7**, użyj w tym zagadnieniu wartości 20 mg/L Ni^{2+} dla próbki.

Uwaga: Musisz pokazać wszystkie obliczenia.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ZADANIE 6

6.1. Obliczenia:

Na podstawie prawa Hessa:

$$\Delta H(3) - 2 \times \Delta H(2) + 12 \times \Delta H(4) - \Delta H(1) = -2 \times \Delta H_{\text{sub}}(\text{H}_3\text{BO}_3)$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.2. Obliczenia:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - (\Delta n_{\text{gaz}})RT$$

$$RT = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K} = 2,494 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n_{\text{gaz}}) \times 2,494 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U(2) = -112,5 \text{ kJ} - (3 \text{ mol}) \times 2,494 \text{ kJ mol}^{-1} = -120,0 \text{ kJ}$$

$$\Delta U(4) = -92,3 \text{ kJ} - (0) \times 2,494 \text{ kJ mol}^{-1} = -92,3 \text{ kJ}$$

6.3. Obliczenia:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \rightarrow \frac{250 \text{ J}}{q_C} = \frac{1000 \text{ K}}{300 \text{ K}} \rightarrow |q_C| = 75 \text{ J}$$

$$|w| = q_H - |q_C| = 250 \text{ J} - 75 \text{ J} = 175 \text{ J}$$

6.4. Obliczenia:

$$\text{sprawność} = \frac{|w|}{|q_H|} = \frac{175 \text{ J}}{250 \text{ J}} = 0,70$$

6.5. Obliczenia:

$$\Delta S = \frac{dq_{\text{odwrac}}}{T}$$

$$\text{Dla } A \rightarrow B \quad \Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{250 \text{ J}}{1000 \text{ K}} = 0,25 \text{ JK}^{-1}$$

$$\text{Dla } D \rightarrow C \quad \Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -0,25 \text{ JK}^{-1}$$

6.6. Obliczenia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

dla procesu izotermicznego zatem

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = -0,25 \text{ JK}^{-1} \times 1000 \text{ K} = -250 \text{ J}$$

$$\Delta G_{D \rightarrow C} = -(-0,25 \text{ JK}^{-1}) \times 300 \text{ K} = 75 \text{ J}$$

6.7. Obliczenia:

$$\Delta S = \frac{dq_{\text{odwrac}}}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$0,25 \text{ JK}^{-1} = 1 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\ln \frac{V_B}{V_A} = 0,03007 \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = 1,03$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{P_A}{P_B} \rightarrow \frac{P_A}{P_B} = 1,03$$

6.8. Obliczenia:

$$\frac{0,175 \text{ kJ}}{25 \text{ kJ mol}^{-1}} = 7 \times 10^{-3} \text{ moli } \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ uległo sublimacji}$$

$$(7 \times 10^{-3}) \times 3 = 21 \times 10^{-3} \text{ moli } \text{H}_2 \text{ powstało}$$

6.9. Obliczenia:

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \rightarrow$$

$$P = \frac{n \times 0,08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times T}{100 \text{ L}}$$

Dla 8930 K,

Dla $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow$

$$P_{\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})} = \frac{0,38 \text{ mol} \times 0,08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 8930 \text{ K}}{100 \text{ L}}$$

$$= 2,784 \text{ atm} = 2,821 \text{ bar}$$

Dla $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow$

$$P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \frac{0,20 \text{ mol} \times 0,08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 8930 \text{ K}}{100 \text{ L}}$$

$$= 1,465 \text{ atm} = 1,484 \text{ bar}$$

Dla 9005 K,

Dla $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow$

$$P_{\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})} = \frac{0,49 \text{ mol} \times 0,08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 9005 \text{ K}}{100 \text{ L}}$$

$$= 3,618 \text{ atm} = 3,666 \text{ bar}$$

Dla $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow$

$$P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = \frac{0,20 \text{ mol} \times 0,08205 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 9005 \text{ K}}{100 \text{ L}}$$

$$= 1,478 \text{ atm} = 1,498 \text{ bar}$$

$$K_p \text{ dla } 8930 \text{ K} = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})})^3}{(P_{\text{O}_2(\text{g})})^3 \times P_{\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})}} = \frac{(1,484)^3}{(1)^3 \times 2,821}$$

$$= 1,159$$

$$K_p \text{ dla } 9005 \text{ K} = \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})})^3}{(P_{\text{O}_2(\text{g})})^3 \times P_{\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})}} = \frac{(1,498)^3}{(1)^3 \times 3,666}$$

$$= 0,917$$

6.10. Obliczenia:

Do obliczenia ΔG° wykorzystujemy stałą równowagi K_p określoną przez gazowe składniki:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ \text{ dla } 8930 \text{ K} = -8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 8930 \text{ K} \ln 1,159$$

$$= -10,956 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ \text{ dla } 9005 \text{ K} = -8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 9005 \text{ K} \ln 0,917$$

$$= 6,488 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.11. Obliczenia:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ(8930 \text{ K}) = -10956 \text{ J mol}^{-1} = \Delta H^\circ - 8930 \text{ K} \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ(9005 \text{ K}) = 6488 \text{ J mol}^{-1} = \Delta H^\circ - 9005 \text{ K} \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -249,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = -2237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

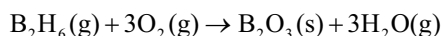
$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -2237,1 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-0,2491 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= -2162,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.12.

	Uprzywilejowany	Nieuprzywilejowany
298 K	☒	☐
8930 K	☒	☐
9005 K	☐	☒
9100 K	☐	☒

6.13. Obliczenia:



$$\Delta H^\circ = [\Delta H_f(\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3 \times \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))]$$

$$- [\Delta H_f(\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})) + 3 \times \Delta H_f(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3 \times S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))]$$

$$- [S^\circ(\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})) + 3 \times S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -309,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 0,137 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ZADANIE 7

7.1. Liczba elektronów π w H_2Pc = 18.

7.2.

Jon centralny	Jon miedzi	Jon tytanu	Jon krzemu	Jon ceru
Liczba koordynacyjna	4	5	6	8

7.3.

Metal w związku chemicznym	2	3	5
Stopień utlenienia	+2	+4	+4

7.4.

Geometria	Związek
Oktaedr	4
Pryzmat kwadratowy	5
Piramida kwadratowa	3
Płaski kwadrat	2

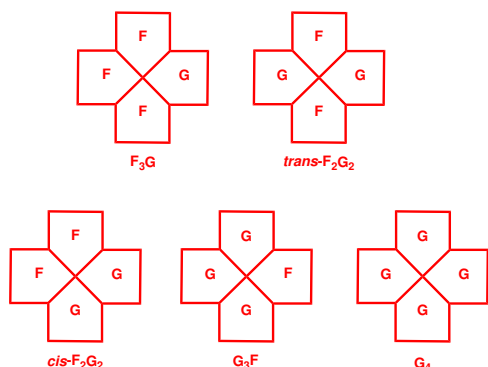
7.5.

Związek	Właściwość magnetyczna
2	p
3	d
4	d
5	d

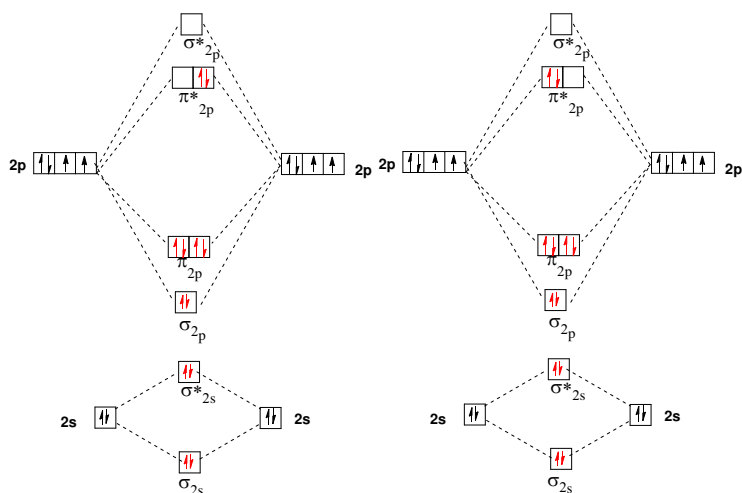
7.6.

Konfiguracja elektronowa: Si^{4+} : $[\text{He}] 2s^2 2p^6$				
Liczby kwantowe elektronów 2p	n	l	m_l	m_s
	2	1	+1	+1/2
	2	1	0	+1/2
	2	1	-1	+1/2
	2	1	+1	-1/2
	2	1	0	-1/2
	2	1	-1	-1/2

7.7. Produkty:



7.8. Diagram MO:



7.9. Obliczenia:

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m} \text{ oraz } 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m}$$

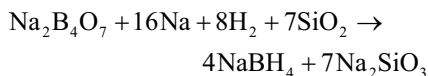
$$E = h \times c / \lambda$$

$$E = (6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}) (2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) \div 1,270 \times 10^{-6} \text{ m} = 1,564 \times 10^{-19} \text{ J} \text{ oraz } 1,564 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

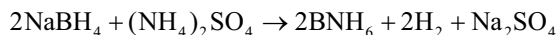
$$\text{Dla 1 mola należy pomnożyć wynik przez liczbę Avogadro} = (1,564 \times 10^{-22} \text{ kJ}) (6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 94,19 \text{ kJ/mol}$$

ZADANIE 8

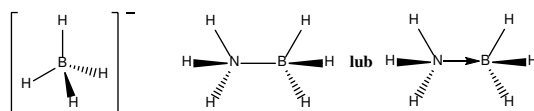
8.1.



8.2.



8.3.

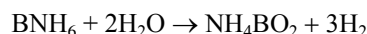
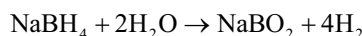


8.4. Obliczenia:

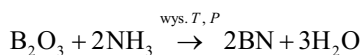
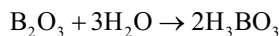
$$w\%H(\text{NaBH}_4) = \frac{4 \times (A_w(H))}{M_w(\text{NaBH}_4)} \times 100 = \frac{4,032}{37,83} = 10,65\%$$

$$w\%H(\text{BNH}_6) = \frac{6 \times (A_w(H))}{M_w(\text{BNH}_6)} \times 100 = \frac{6,048}{30,87} = 19,59\%$$

8.5.



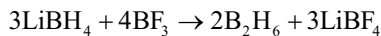
8.6.



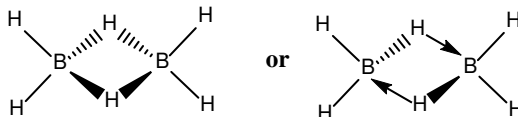
8.7.

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Kwas borowy	Azotek boru

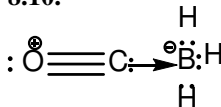
8.8.



8.9.



8.10.



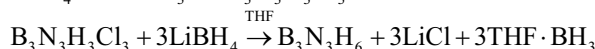
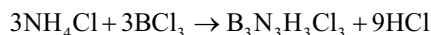
8.11.

- ☐ Wydłuża się z powodu zwrotnego wiązania π od BH_3 do CO.
- ☐ Wydłuża się, ponieważ CO jest donorem elektronów wiązania π do BH_3 .

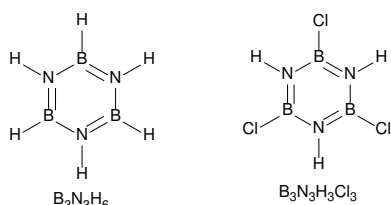
☒ Brak lub tylko niewielka zmiana długości wiązania, ponieważ CO jest donorem głównie swoich niewiążących elektronów do BH_3 .

☐ Skracają się, ponieważ CO jest donorem antywiążących elektronów π^* do BH_3 .

8.12.



8.13.



8.14. Obliczenia:

$$\begin{aligned} \text{liczba moli gazowego } \text{H}_2 &= \frac{67,25 \text{ mL}}{22,41 \text{ mL}} \\ &= 3,0 \text{ mmol} = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{liczba moli Pt} = \left[\left(\frac{0,005 \times 8,2}{100} \right) / 195,1 \right] = 2,1 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{TOF} = \frac{3 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{H}_2}{(2,1 \times 10^{-6} \text{ mol Pt}) \times 5,0 \text{ min}} = 286 \text{ min}^{-1}$$

8.15. Obliczenia:

W komórce elementarnej fcc:

$$\text{Naroża} = \frac{8 \times 1}{8} = 1 \text{ atom Pt}$$

$$\text{Ściany} = \frac{6 \times 1}{2} = 3 \text{ atomy Pt}$$

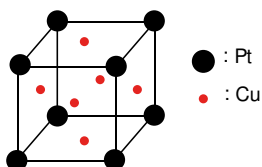
Po zastąpieniu powierzchniowych atomów Pt atomami Cu:

$$\text{Naroża} = \frac{8 \times 1}{8} = 1 \text{ atom Pt}$$

$$\text{Ściany} = \frac{6 \times 1}{2} = 3 \text{ atomy Cu}$$

Skład stopu = Cu_3Pt , akceptowano także skład $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$

8.16.



8.17. Obliczenia:

Skład komórki elementarnej: $\text{Cu}_{2,66}\text{Pt}_{1,33}$

$$V = A^3$$

$$a = 380 \text{ pm} = 3,80 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$V = (3,80 \times 10^{-8})^3 = 54,87 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} d &= \frac{m}{V} = \frac{[(2,66 \times A_w(\text{Cu})) + (1,33 \times A_w(\text{Pt}))] / N_A}{54,87 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} \\ &= \frac{[(2,66 \times (63,54)) + (1,33 \times 195,1)] / 6,02 \times 10^{23}}{54,87 \times 10^{-24}} \\ &= 12,97 \text{ g / cm}^3 \end{aligned}$$

ZADANIE 9

9.1.

- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Cu / Pik 2: elektrochemiczna redukcja Ni
- ☐ Pik 1: elektrochemiczna redukcja Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu
- ☒ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Ni / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Cu
- ☐ Pik 1: elektrochemiczne utlenianie Cu / Pik 2: elektrochemiczne utlenianie Ni

9.2.

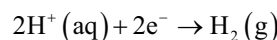
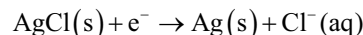
- ☐ wydzielanie NO
- ☐ wydzielanie NO_2
- ☐ wydzielanie azotu
- ☐ wydzielanie tlenu
- ☒ wydzielanie wodoru

9.3. Obliczenia. Na podstawie nachylenia wykresu z rys. 1b, w obszarze malejącej funkcji, wyznaczamy szybkość zmian potencjału = $1000 \text{ mV} / 120 \text{ s} = 8,33 \text{ mV/s}$.

9.4. Obliczenia

$$E_{\text{ogniwa}} = E_{\text{prawe}} - E_{\text{lewe}}$$

Reakcje półokwowe

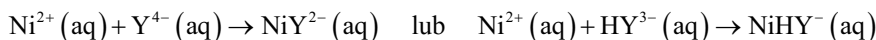


$$\begin{aligned} E_{\text{ogniwa}} &= (E_{\text{AgCl/Ag}}^o - 0,0592 \log [\text{Cl}^-]) \\ &\quad - \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^o - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right) \\ 0,437 &= (E_{\text{AgCl/Ag}}^o - 0,0592 \log 1,5 \times 10^{-2}) \\ &\quad - \left(0,00 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,92}{(1,5 \times 10^{-2})^2} \right) \\ E_{\text{AgCl/Ag}}^o &= 0,22 \text{ V} \end{aligned}$$

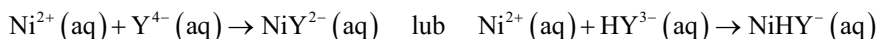
9.5.

- ☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu stopu Ni–Cu
- ☐ Modyfikacja drucika Pt za pomocą filmu Ni
- ☐ Elektrochemiczne rozwarzanie do roztworu Cu i Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni
- ☐ Elektrochemiczne rozwarzanie do roztworu Cu z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni
- ☒ Elektrochemiczne rozwarzanie do roztworu Ni z drucika Pt zmodyfikowanego Cu–Ni

9.6. Reakcja kompleksowania:



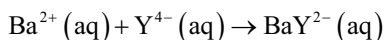
Odmiarczkowanie nadmiaru:



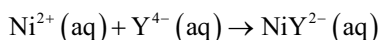
9.7. Obliczenia:

Zebrano 5 porcji o poj. 10 mL, a całkowita objętość próbki wynosiła 50 mL. Z próbki o poj. 50 mL pobrano porcję 10 mL.

Miarczkowanie EDTA: 3,85 mg BaCO₃/mL EDTA



$$[\text{EDTA}] = \frac{\frac{3,85 \text{ mg BaCO}_3}{197 \text{ mg BaCO}_3} \times \frac{1 \text{ mmol EDTA}}{1 \text{ mmol BaCO}_3}}{\frac{1 \text{ mmol BaCO}_3}{1 \text{ mL EDTA}}} = 0,01954 \text{ M EDTA}$$



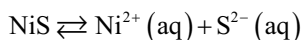
$$\text{mmol}_{\text{Ni}^{2+}} = \left[\left(\frac{0,01954 \text{ mmol EDTA}}{1 \text{ mL EDTA}} \times 5,00 \text{ mL EDTA} \right) - \left(\frac{0,0010 \text{ mmol Ni}^{2+}}{1 \text{ mL Ni}^{2+}} \times 95,60 \text{ mL Ni}^{2+} \times \frac{1 \text{ mmol EDTA}}{1 \text{ mmol Ni}^{2+}} \right) \right] \times \frac{1 \text{ mmol Ni}^{2+}}{1 \text{ mmol EDTA}} = 0,0021 \text{ mmol Ni}^{2+}$$

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{\left(0,0021 \text{ mmol Ni}^{2+} \times \frac{58,7 \text{ mg Ni}^{2+}}{1 \text{ mmol Ni}^{2+}} \right) \times \frac{50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}}{0,05 \text{ L próbki}} = 12,33 \text{ mg / L}$$

9.8. Obliczenia:

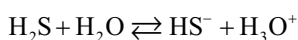
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{0,0021 \text{ mmol Ni}^{2+}}{10 \text{ mL próbki}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{lub} \quad [\text{Ni}^{2+}] = \frac{\frac{0,01233 \text{ g Ni}^{2+}}{58,7 \text{ g/mol}}}{1 \text{ L próbki}} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

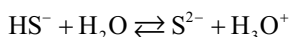


$$4,0 \times 10^{-20} = 2,1 \times 10^{-4} \times [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1,905 \times 10^{-16} \text{ M}$$



$$K_{a1} = 9,6 \times 10^{-8} = \frac{[\text{HS}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$



$$K_{a2} = 1,3 \times 10^{-14} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HS}^{-}]}$$

$$0,1 = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^{-}] + [\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{H}_2\text{S}] \gg [\text{HS}^{-}] + [\text{S}^{2-}] \quad \text{i} \quad [\text{H}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$$

$$K_{a1} \times K_{a2} = 1,25 \times 10^{-21} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$1,25 \times 10^{-21} = \frac{1,905 \times 10^{-16} [\text{H}_3\text{O}^{+}]^2}{0,1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 8,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,09$$

$$\text{Dla } [\text{Ni}^{2+}] = 20 \text{ mg/L, pH} = 2,99$$

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



Okiem egzaminatora

Stefan Siedlecki

Chciałbym podzielić się z Czytelnikami kolejnymi moimi szczegółowymi wątpliwościami dotyczącymi egzaminu maturalnego. Po analizie arkusza maturalnego i klucza stosowanego do oceny tego arkusza dostrzegłem bowiem pewne nieścisłości:

I. Egzamin maturalny z chemii, poziom rozszerzony. 11 maja 2020 r. Nowa formuła

1. Problem: różny stopień trudności zadań za tę samą liczbę punktów:

- jak porównać zadanie 6 (1 pkt) z zadaniem 8? (tu aż prosi się o 2 pkt),
- jak porównać drugą część zadania 7 – („jest gazem”) np. z zadaniem 14.2, gdzie należało obliczyć stężenia molowe jonów baru i jonów chlorkowych?
- jak porównać zadanie 16 za 2 pkt. z zadaniami 17.1 i 17.2 (łącznie za 2 pkt)

2. Problem: informacje zawarte w treści pytań:

- dlaczego w zadaniu 2 za 1 pkt pojawiają się cztery wartości temperatur, a nie trzy?
- dlaczego informacja do zadań 10 i 11 znajduje się na stronie 6, a zadania - na stronie 7, i podobna sytuacja dotyczy zadania 15

3. Problem: terminy egzaminów z różnych przedmiotów.

Egzamin maturalny z chemii odbywał się następnego dnia po egzaminie maturalnym z biologii (16.06). Nigdy do tej pory w historii matur tak nie było i myślę, że nie powinno się to już nigdy zdarzyć.

II. Klucz do egzaminu maturalnego z chemii. Poziom rozszerzony. 11 maja 2020 r. Nowa formuła

Problem: zasady przybliżania i odcinania wyników.

Uzyskaną wartość z prawidłowego obliczenia 3,583 uznaje się za:

3,58 – prawidłowe przybliżenie; 3,5 – dopuszczalne odcięcie; 3,6 – prawidłowe przybliżenie; 3 – dopuszczalne odcięcie; 4 – prawidłowe przybliżenie, ale 3,59 to już nieuzasadnione przybliżenie, kwalifikowane jako błąd rachunkowy, za co odejmowano 1 pkt

Skąd egzaminator może wiedzieć, że uczeń piszący dokonał dopuszczalnego odcięcia, czy nieuzasadnionego przybliżenia, jeżeli uczeń podał 3,5? Analogicznie w przypadku napisania liczby 3 – czy jest to dopuszczalne odcięcie czy nieuzasadnione przybliżenie (przecież w pracy uczeń nie podaje, jakiej czynności dokonał)? My, egzaminatorzy, nie wiedząc jakiej operacji dokonał piszący, nie traktujemy tego jako błędu rachunkowego. Taka informacja winna być podana w zasadach oceniania arkusza maturalnego, a tam nie ma o tym mowy!

Zad 37 z arkusza. Masa atomowa chloru podana w tablicach to 35,45 u. Zdający mógł do obliczeń użyć 35, 35,5, 36 i nie popełniał błędu rachunkowego.

Ciekawe, że biorąc masę 36 u nie dokonał ani prawidłowego odcięcia, ani prawidłowego przybliżenia, a mimo to nie utracił punktu. Jest to brak konsekwencji.

Zdający w tym zadaniu stosuje całkowicie poprawną metodę, prowadzi wzorcowe obliczenia, ale dla masy etenu 26 u, a nie 28 u (oczywiście wiem, że ma na myśli etyn o masie molowej 26 g/mol). Dostaje zero punktów na 2 pkt możliwe.

Tak nie powinno być. Zdający pokazuje metodę, obliczenia i dostaje za to 0 pkt, a inny uczeń, który w ogóle nie podjął się rozwiązywania tego zadania (bo całkowicie brakuje mu wiedzy) też otrzymuje 0 pkt. Niewątpliwie uczeń, który tylko pomylił eten z etynem, powinien jednak otrzymać 1 pkt.

Zad 24.2 z arkusza.

Uznana zostaje następująca odpowiedź: W związku III i związku II rzędowość atomu węgla, do którego przyłączona jest grupa –OH, jest taka sama.

Nie mówi się o rzędowości nienasyconych atomów węgla tylko nasyconych, dlatego więc taka odpowiedź uznawana jest za poprawną?

Zad 14.1 z arkusza

Zdający prowadzi poprawne obliczenia, podaje, iż $[\text{OH}^-] = 0,008/14$ i tu zaczyna się problem, ponieważ wynik powinien wynosić 0,05714, a uczeń podał **0,058**. Obliczył wartość pOH oraz pH, zaokrąglił te wartości właściwie, czyli wykonał wszystkie polecenia tego zadania.

Zgodnie z wytycznymi postawiłem mu 2 pkt, ale za wartość 0,058 został odjęty 1 punkt. Zdający stracił więc 50 % możliwych punktów za to zadanie. Dlaczego? Gdyby nie było w odpowiedzi podanego wyrażenia, iż $[\text{OH}^-] = 0,008/14$, a tylko sam wynik 0,058, to zrozumiałbym przyczynę odjęcia tego punktu. Za tak trudne zadanie nie powinniśmy brać tego błędu pod uwagę. W ten sposób karzemy mądrych ludzi. Serce się kraje.

Zad. 4.2 z arkusza. Pierwsza część odpowiedzi została udzielona poprawnie. W drugiej części pojawiają się następujące zdania:

„Związki jonowe po stopieniu przewodzą prąd elektryczny, ponieważ pojawiają się jony (swobodne) w roztworze” (dotąd jest poprawnie), po czym dodaje, że „w roztworach wodnych”. Druga część tej wypowiedzi nie powinna być brana pod uwagę, gdyż nie dotyczy pytania (odpowiedział poprawnie, że związki jonowe w roztworach wodnych i po stopieniu przewodzą prąd elektryczny). Jednak konieczne okazało się odjęcie 1 pkt, czyli wyzerowanie zadania. Dla mnie jest to niezrozumiałe.

Zad. 27.1. z arkusza.

Piszący nie umie przeprowadzić operacji odlogarytmowania – nie jest w stanie policzyć wartości $10^{-1,8}$. Jednak podana w odpowiedzi metoda rozwiązywania została uznana, uczeń otrzymał 1 pkt, ponieważ prawidłowo podał wzory i podstawiał „dziwne” liczby, które nie pozwalają obliczyć wartości stałej K_b , jeśli ma się do dyspozycji tylko prosty kalkulator. Uczeń nie potrafi w tej sytuacji wykorzystać tablic logarytmicznych, a mimo to otrzymuje 1 pkt. Moim zdaniem umiejętność korzystania z takich tablic powinna być zaliczona do metody rozwiązywania i uczeń nie powinien otrzymać 1 pkt.

Stefan Siedlecki

Egzaminator egzaminu maturalnego z chemii

Próba haloformowa

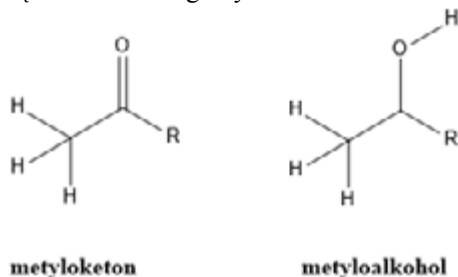
Tekst został opracowany na podstawie doświadczeń wykonanych w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN.

Damian Mickiewicz

Po próbie Trommera prześwietlimy kolejną reakcję omawianą w szkole czy na studiach. Wiemy już, że wokół tej pierwszej próby¹ krąży wiele nieprawdziwych i wręcz niedorzecznych opinii, ale czy próba haloformowa jest w podobnym stopniu nasycona nieprawdziwymi i irracjonalnymi wręcz informacjami? Za moment się przekonamy!

Jak się uczymy, reakcja haloformowa to reakcja, w której otrzymujemy charakterystyczny żółty osad jodoformu CHI_3 , lub emulsję bromoformu CHBr_3 o słodkawym zapachu czy też emulsję chloroformu CHCl_3 – też o słodkim zapachu. Wszystkie te związki tworzą grupę haloformów (bo halogeny to z greckiego nazwa fluorowców, gr. halos – sól, słony, gdyż fluorowce znajdziemy w soli kamiennej, gdzie poza NaCl stanowiącym ponad 90% masy mamy jeszcze domieszki bromków i jodków, i niewielkie ilości fluorków – w ilościach zależnych od złoża, np. wydobywana na Podbeskidziu w postaci solanki sól zabłocka jest prawdopodobnie najbogatszym na świecie źródłem bromków i jodków). Z greki sól kamienną nazywamy halitem.

Reakcji tej ulegają metyloketony oraz metyloalkohole, czyli związki o wzorze ogólnym:



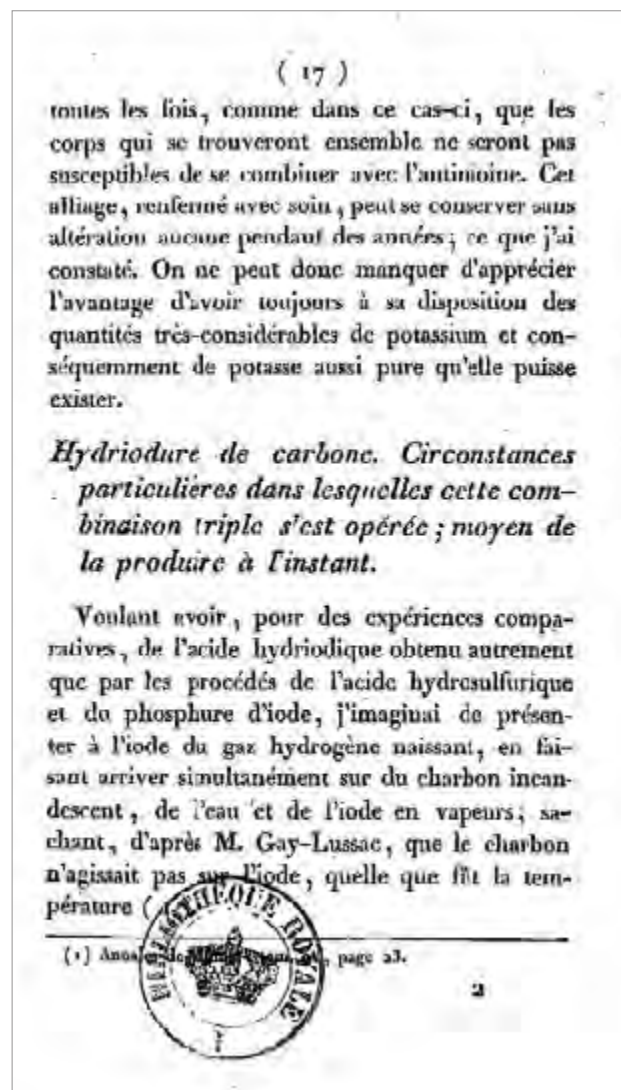
gdzie R oznacza grupę alkilową lub aryłową, lub atom wodoru. Jeśli więc podstawnikiem będzie atom wodoru, to naszym „metyloketonem” będzie etanal, a metyloalkoholem – etanol.

Na naszym kanale YT można obejrzeć doświadczalny przebieg próby klikając <https://www.youtube.com/watch?v=xx6nYnGbObU>

Nieco historii

W 1822 roku George-Simon Serullas dodał kawałek metalicznego potasu do wodno-alkoholowego roztworu jodu (w czystej wodzie jod jest bardzo słabo rozpuszczalny, ale dobrze rozpuszcza się w etanolu, a więc im wyższe stężenie alkoholu w mieszaninie woda-etanol, tym lepsza

rozpuszczalność jodu). Wg innej wersji to kryształek jodu wpadł do wodno-alkoholowego roztworu KOH. Ku jego zdumieniu w probówce powstał żółty osad oraz roztwór mrówczanu potasu. Osad, który był wtedy nieznanym chemikom związkiem został nazwany przed odkrywcę wodorojodkiem węgla. Zatem to etanol był pierwszym metyloalkoholem, dla którego odkryto tę reakcję. Reakcja przeprowadzona przez Serullasa jest jedną z pierwszych poznanych reakcji „organicznych”. Poniżej widzimy fragment oryginalnej publikacji Serullasa:



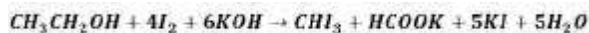
9 lat później w Stanach Zjednoczonych Samuel Guthrie w reakcji proszku bielącego, czyli proszku zawierającego m.in. chloran(I) wapnia (podchloryn wapnia) $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ z etanolem otrzymał związek, który określił

¹ <https://biomist.pl/chemia/proba-trommera-fakty-mity/7284> oraz „Chemia w Szkole” 1/2018

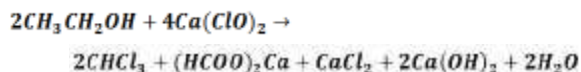
jako „zanieczyszczony eter chlorowy”. Niemal równocześnie ten sam związek pod nazwą „eter dwuchlorowy” otrzymał francuski naukowiec Eugene Soubeiran, również w reakcji podchlorynu, ale nie wapnia a sodu z alkoholem. W tym samym roku także Justus Liebig potraktował chlorał – produkt chlorowania etanolu zasadą i także otrzymał ten sam związek. Jednym słowem – działo się, bo niemal równocześnie ten sam związek odkryło 3 chemików w różnych częściach świata. Ja na ich miejscu zagrałbym jeszcze w lotka, tylko wtedy go pewno jeszcze nie było. A świat poznał nowy związek, który szybko zyskał zastosowanie do znieczulania podczas zabiegów chirurgicznych. Do Justusa Liebiga jeszcze powrócimy w dalszej części artykułu.

Krótko potem, bo w roku 1834 Jean-Baptiste Dumas w reakcji alkoholu z bromianem(I) sodu otrzymał kolejny związek, który wkrótce został przez niego nazwany bromoformem. Był też pierwszym, który określił skład związków otrzymanych przez Serullasa – CHI_3 , Guthrie, Soubeirana i Liebiga – CHCl_3 oraz przez siebie – CHBr_3 . Wszystkie te związki w zasadowym środowisku ulegały hydrolizie do mrówczanów. On też nadał im nazwy: jodoform, chloroform i bromoform, nawiązując do produktu ich hydrolizy: łac. *formica* – mrówka.

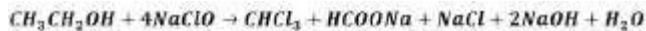
Zatem reakcję wykonaną przez Serullasa możemy opisać równaniem:



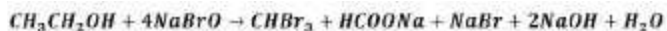
A reakcję wykonaną przez Guthrie:



Przez Soubeirana:



Przez Dumasa:



Oraz przez Liebiga:



Wkrótce nadeszła fala licznych publikacji, których autorzy donosili, że otrzymali chloroform lub jodoform w reakcjach proszku bielącego lub jodu w zasadowym środowisku z wieloma związkami organicznymi, m.in. metanolem oraz kwasem octowym czy octanem etylu.

Po raz pierwszy wiedzę tę usystematyzował Adolf Lieben w 1870 roku, który stwierdził, że:

„Pozytywny wynik próby jodoformowej dają związki zawierające grupę acetylową CH_3CO połączoną z węglem lub wodorem, oraz związki, które w warunkach przeprowadzania próby zostają utlenione do takich, które zawierają tę jednostkę strukturalną.”

Udowodnił też, że doniesienia o próbie jodoformowej dla wielu związków są nieprawdziwe, a wynika to z obecności dużej ilości zanieczyszczeń w stosowanych odczynnikach, którymi często były aceton lub etanol. Po prostu w tamtych czasach trudno było o lepszej jakości odczynniki chemiczne, a dziś takowe nie miałyby racji bytu. Tak został wykluczony m.in. metanol z grona tych, które mają

dawać haloform. Sama reakcja zaś została nazwana reakcją Liebena, choć jego nazwisko zazwyczaj jest pomijane przy nazwie reakcji. Wniosek Liebena został uogólniony także do innych halogenianów(I) (podhalogeninów).

Lieben pominął jednak związki, które praktycznie nie rozpuszczają się w warunkach zachodzenia reakcji i wnioski dotyczyły jedynie tych, które reagowały, bo były rozpuszczalne w rozpatrywanych warunkach. A co z pozostałymi metyloketonami i metyloalkoholami?

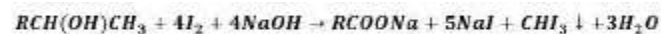
Tutaj na odpowiedź przyszło poczekać aż do roku 1934, kiedy to Reynold Fuson, Charles Tullock i Benton Bull opublikowali szereg wspólnych prac, w których zaproponowali inne warunki do przeprowadzenia próby – okazało się, że związki, których nie uwzględnił Lieben z powodu praktycznie braku rozpuszczalności, można rozpuścić najpierw w 1,4-dioksanie, a potem dodać wodnego roztworu zasady i jodu w jodku potasu. Wykazali w ten sposób słuszność wniosków Liebena także dla tych związków, dla których tamten nie mógł ich potwierdzić.

Jak przebiega reakcja? Mechanizm reakcji

Spośród wszystkich wspomnianych halogenów najszerze zastosowanie znalazła reakcja z jodem, zwana reakcją jodoformową. Wynika z praktycznych względów – łatwy w identyfikacji żółty osad o charakterystycznym zapachu. Przyjrzyjmy się cząsteczkowemu zapisowi tej reakcji dla metyloketonu:

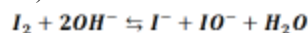


W przypadku metyloalkoholu zużywa się więcej jodu:

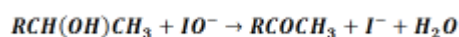


Jest to oczywiście ogólny zapis sumaryczny. Jak wygląda ścieżka tej reakcji?

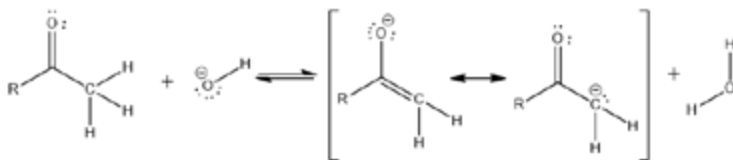
W środowisku zasadowym jod i inne halogeny ulegają przesuniętej w prawo dysproporcjonacji (dysproporcjonowaniu):



Oczywiście jon IO^- jest w równowadze z HIO wskutek hydrolizy. Analogicznie z chloru otrzymuje się roztwór podchlorynu sodu, będący w istocie równomolową mieszaniną podchlorynu sodu i chlorku sodu z równowadze z niewielką ilością wolnego chloru, którego zapach czujemy po otwarciu pojemnika z roztworem podchlorynu, np. chlorowym wybielaczem. To właśnie jony IO^- , ClO^- lub BrO^- oraz wolne halogeny i wolne kwasy halogenowe(I) HXO występujące w niewielkiej równowagowej ilości odpowiadają za zajście reakcji. Jony I^- , Cl^- czy Br^- nie biorą udziału w reakcji. Jony halogenianowe(I) łatwo utleniają metyloalkohole do metyloketonów:



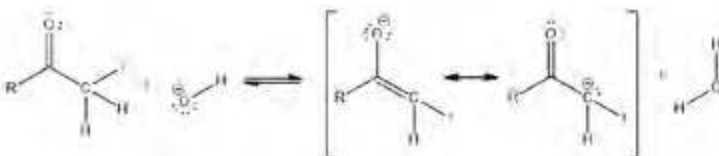
Oprócz przechodzenia halogenów we wspomniane jony i cząsteczki trzeba sobie zdawać sprawę, że ketony w obecności zasady ulegają enolizacji z wytworzeniem anionu enolanowego:



Jon enolanowy chętnie ulega reakcjom z elektrofilami. W literaturze można spotkać różne wersje mechanizmu: od wolnych chlorowców, przez kwasy halogenowe(I) do anionów halogenianowy(I). Tutaj zostanie on przedstawiony na cząsteczce kwasu jodowego(I) (podjodowego). Pamiętajmy, że atom chlorowca łączy się z silniej elektroujemnym tlenem, przez co ma on cząstkowy ładunek dodatni (δ^+) – jest elektrofilem, chętnie więc ulegnie reakcji z donorem pary elektronowej. Wolna para elektronowa zgromadzona na węglu atakuje dodatnio naładowany atom chlorowca i tworzy się nowe wiązanie C-I. Jednocześnie umożliwia to przeskok wiążącej pary elektronowej I-O na tlen i odejście grupy OH^- , co widzimy poniżej:



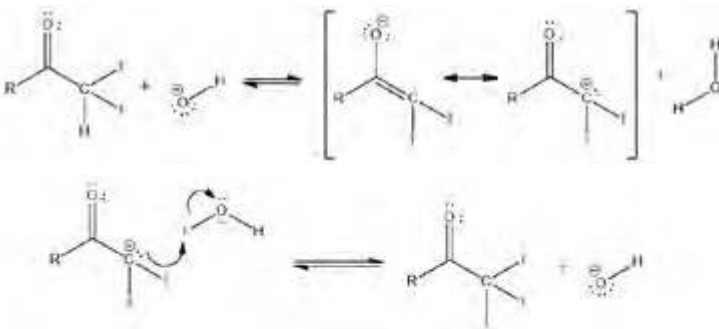
Następnie anion OH^- powoduje odejście drugiego protonu:



I powtarza się etap z cząsteczką kwasu jodowego(I):

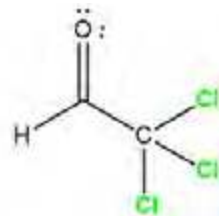


A potem proces powtarza się jeszcze raz:



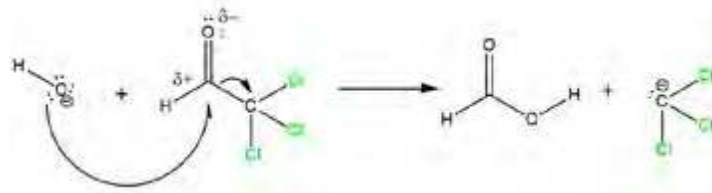
W tym momencie otrzymaliśmy związek 1,1,1-trihalo-2-karbonylowy. Gdyby wyjściowym związkiem był acetaldehyd, to produktem byłby trijodoacetaldehyd.

A w przypadku użycia roztworu podchlorynu sodu produktem byłby trichloroetanal, zwany zwyczajowo chloralem:

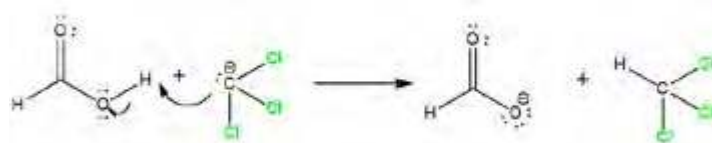


Zatrzymajmy się w tym miejscu – czy to nam już czegoś nie mówi? Czy to nie związek użyty przez Justusa Liebiga? Ależ oczywiście że tak! Justus Liebig nieświadomie, ale dostarczył cennej informacji o ścieżce tej reakcji. Przeprowadził reakcję chloralu z zasadą i otrzymał chloroform, a chloral to przecież związek typu 1,1,1-trihalo-2-karbonylowego. Analogiczny związek powstaje w zasadowym środowisku próby haloformowej. Wspólnym mianownikiem jest tutaj zasada – to ona powoduje, że w reakcji powstaje haloform – węgiel karbonylowy staje się centrum elektrofilowym, posiada cząstkowy ładunek dodatni wskutek wyciągania elektronów przez tlen, jak i przez grupę Cl_3 , CCl_3 czy CBr_3 .

Teraz z naszym związkiem w środowisku zasadowym dzieje się coś cudownego – ulega on reakcji z jonem OH^- , ale już w inny sposób niż to przedtem było. Teraz celem ataku jest węgiel karbonylowy. Tworzenie nowego wiązania C-O powoduje, że węgiel ten przekracza swoją pojemność walencyjną – jedna z wiążących par elektronowych przeskakuje na węgiel i tak powstaje kwas karboksylowy oraz anion trihalometyloy:



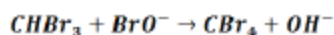
Lecz to jeszcze nie koniec: otrzymaliśmy obok siebie cząsteczkę kwasu (donora protonu) jak i anion trihalometyloy – zasadę tak silną, że jon OH^- jest przy niej jakąś tam sobie słabą zasadą. Mamy kwas, mamy zasadę – co jeszcze musi się stać? Odszczerpienie protonu od kwasu i przeniesienia go na bardzo silną zasadę:



I tym oto sposobem dobrnęliśmy do końca – otrzymaliśmy haloform i anion karboksylowy. Produktami reakcji haloformowej są więc haloform i sól kwasu karboksylowego. Wbrew dość powszechnej opinii z podręczników szkolnych – w próbie haloformowej nie otrzymujemy kwasu karboksylowego!

Zanim przejdziemy dalej wyjaśnimy sobie coś. Metyloketony chętnie reagują z wolnym chlorowcem dając 1,1,1-trihalo-2-on lub trichloroetanal, gdy reakcji poddamy etanal – jedyny aldehyd spełniający warunki do zajścia tej reakcji. Reakcję da się zatrzymać na etapie tej pochodnej, o ile u układzie reakcyjnym nie ma zasady zdolnej do reakcji z karbonylowym atomem węgla, co powoduje rozpad wiązania C-C. Dlatego też przepuszczając chlor przez etanal (lub etanol, który jest najpierw utleniany przez chlor do etanal) otrzymujemy chloral – związku tego jednak nie można wydzielić w próbie haloformowej ze względu na zasadowe środowisko – po prostu w obecności zasady jest tylko produktem pośrednim, który natychmiast przechodzi w ostateczny produkt: chloroform i anion mrówczanowy. Justus Liebig nieświadomie przeprowadził ostatni etap tej złożonej reakcji.

Często pomijaną rzeczą jest fakt, że poza haloformem w próbie tej można otrzymać także tetrahalometan – dotyczy to zwłaszcza sytuacji, gdy mamy zdecydowany nadmiar halogenianu(I) – haloform ulega następcej reakcji z nim, np:



Po prostu im większy nadmiar utleniacza, tym więcej haloformu przejdzie w tetrahalometan lub przejdzie cały, jeśli zostawić mieszaninę reakcyjną na odpowiedni czas. Zapraszamy do obejrzenia wideo.

Podsumowując:

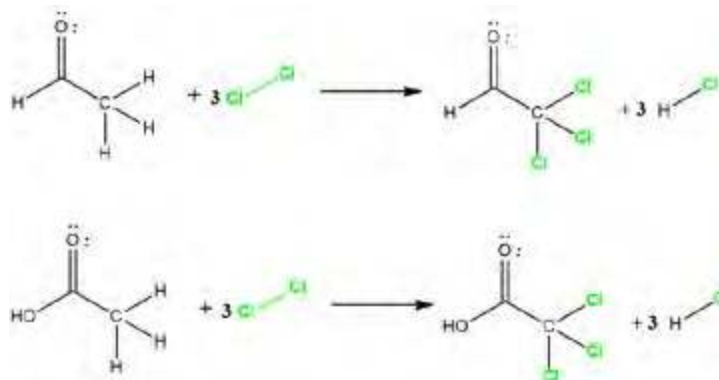
Przypadek kwasu octowego i octanów

W odniesieniu do reakcji kwasu octowego często mają miejsce kontrowersje. Już na starcie powinniśmy sprostować, że reakcji tej właściwie musiałaby ulegać sól tego kwasu, bo musimy ją przeprowadzić w zasadowym środowisku. Czy jednak kwas octowy da osad jodoformu? Wiele osób argumentuje: tak, bo posiada ugrupowanie CH_3CO – to prawda, posiada. Ale nie jest metyloketonem – tu jednak ktoś zawoła: ale etanal też nie jest, a ulega. No i konflikt gotowy, czego dowodem są fora internetowe i grupy dyskusyjne na FB. A czy ktoś to sprawdził doświadczalnie?

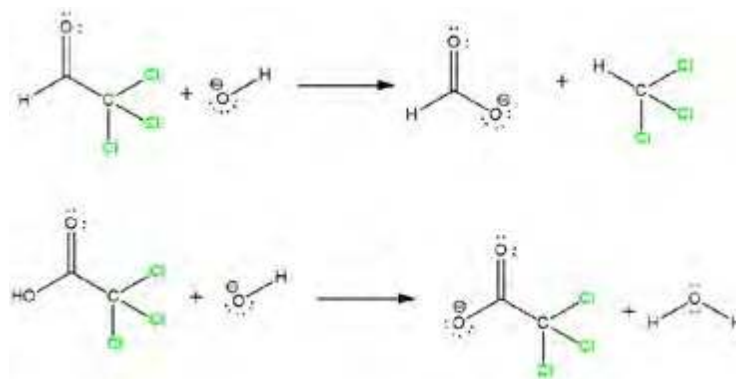
Powróćmy teraz do faktów historycznych: przed badaniami Liebena donoszono o osadzie jodoformu przeprowadzając reakcję ze związkami wielu typów m.in. metanolu, kwasu octowego, octanu etylu. Metanol i część innych związków zostały wykluczone przez Liebena, który udowodnił, że wynik jest zafałszowany przez zanieczyszczenia, takie jak metanol czy aceton. Ostatecznie listę Liebena wyczyścili Furson, Tullock i Bull. Czy jednak tak było w przypadku kwasu octowego i octanu etylu? To zanieczyszczenia, czy sam kwas i ester? Za moment się przekonamy!

To, że zarówno etanal jak i kwas octowy/octan posiadają ugrupowanie acetylowe, nie oznacza, że będą się tak samo zachowywać wobec tego samego substratu. Etanal posiada atom wodoru połączony z grupą acetylową, a kwas musi być najpierw przeprowadzony w sól, czyli jon octanowy. Tutaj sytuacja zmienia się diametralnie – w jonie octano-

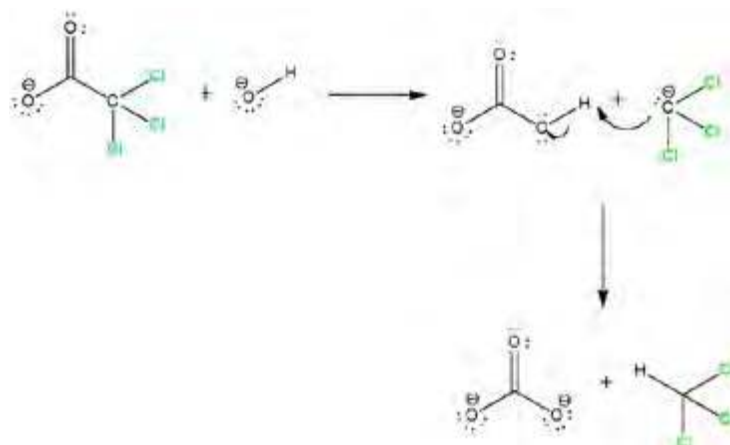
wym mamy delokalizację ładunku ujemnego wskutek rezonansu, a węgiel karbonylowy nie posiada takiego ładunku dodatniego, jak w etanal czy acetonie. Zarówno etanal jak i kwas octowy reagują z chlorem w podobny sposób:



Jednakże produkty chlorowania zachowują się wobec zasady zgoła odmiennie:

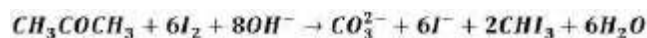


Po prostu w drugim przypadku mamy do czynienia z reakcją zobojętniania. A co, gdyby jednak kwas octowy (a właściwie jego sól ze względu na potrzebę zalkalizowania środowiska) ulegał próbie haloformowej, np. chloroformowej? Anion trichlorooctowy byłby produktem pośrednim i w środowisku zasadowym musiałby się rozpaść na chloroform i anion węglanowy:



W praktyce oznaczałoby to, że sole kwasu trichlorooctowego w roztworze wodnym musiałby się rozpadać na węglany i chloroform. A tymczasem istnieją i mają się do-

brze. Weźmy pod lupę jeszcze aceton – produktami reakcji haloformowej są haloform oraz anion octanowy – a przecież anion octanowy musiałby także ulegać tej próbie i reagować dalej! Gdyby kwas octowy ulegał reakcji, to aceton reagowałby zupełnie inaczej, co sumarycznie wyglądałoby tak:

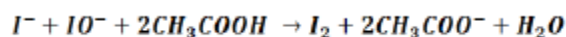


Aceton dawałby więc 2 razy więcej cząsteczek haloformu, niż ilość wzięta do reakcji. Byłby więc bardzo wydajnym jego źródłem. Co ciekawe, to jest znana taka reakcja:



Jednakże produktami reakcji haloformowej dla acetonu są zawsze anion octanowy i haloform, co znaczy, że halogenowanie zachodzi tylko przy jednym atomie węgla, podczas gdy drugi nie bierze w tym udziału. Heksahaloaceton nie jest produktem pośrednim reakcji haloformowej, ani anion octanowy jej nie ulega, przez co z mola acetonu otrzymujemy tylko 1 mol haloformu.

Pamiętamy, że chlorowce wprowadzone do roztworu silnej zasady ulegają dysproporcjonowaniu do halogenu i halogenianu(I). Co jednak się stanie, gdy dodamy kwasu octowego do roztworu zawierającego tę mieszanę jonów, np. I^- i IO^- ? Kwas, jako że zakwasza środowisko, cofa równowagę tej reakcji i wydzielą się wolny jod:



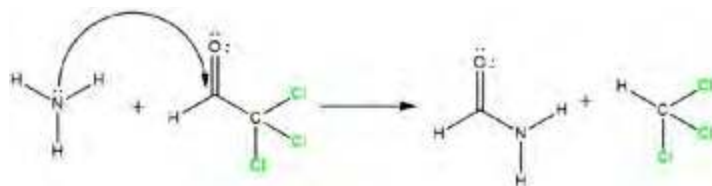
Co widzimy obok:

Mamy więc potwierdzenie, że reakcji tej musiałyby ulegać tylko sole tego kwasu (lub środowisko reakcji musiałoby zawierać odpowiedni nadmiar zasady celem zobojętnienia kwasu). Podobnie reakcji tej nie ulega octan etylu, który także jest obiektem wielu sprzeczek. Choć w niektórych szkolnych i pozaszkolnych opracowaniach można znaleźć informację, że kwas octowy ulega tej reakcji, to pamiętajmy, że nader często jest to efekt bujnej fantazji autorów, którzy nader często piszą o rzeczach, których nie widzieli, ale wydaje im się, że powinno działać. Cóż, często tylko wydaje im się... Niech podsumowaniem wszystkiego będzie, że nie są znane wyjątki od reguły sformułowanej przez Liebena.

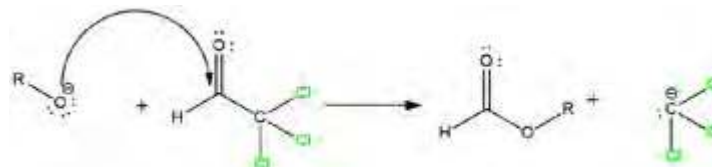


Reakcje analogiczne do próby haloformowej

Warto wspomnieć o reakcjach analogicznych do omawianej. Zastanówmy się, a gdyby tak zamiast wodorotlenku sodu czy potasu użyć innej zasady? Pierwszą modyfikacją niech będzie użycie amoniaku zamiast wodorotlenku. Co wtedy otrzymamy?



Tak więc otrzymaliśmy amid w analogicznej reakcji. A w przypadku, gdy zamiast wodnego ośrodka użyjemy alkoholu i alkoholatu jako zasady?



Jednakże ze względu na trudności w oderwaniu protonu od grupy alkilowej, anion Cl_3C^- pobiera proton od znacznie bardziej kwasowego alkoholu:



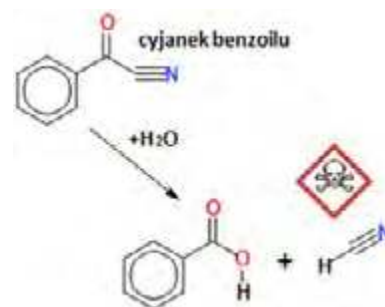
Sumaryczne równanie reakcji wygląda więc następująco:



Co tutaj dostrzegamy? Że zasada z substratu stała się katalizatorem reakcji! Wystarczy mała ilość alkoholu i reakcja napędza się sama.

Na koniec przyjrzyjmy się reakcji, która pojawiła się także w ostatnim numerze czasopisma Antocyjan:

Czy widzimy w tym równaniu analogię do próby haloformowej? Jeśli tak, to się bardzo dobrze składa. Po prostu 3 atomy chlorowca zastąpiono jednym atomem azotu, za to trójiwiazalnym. Jak widać w tym przypadku rolę zasady może pełnić woda, która przecież ma wolne pary elektronowe i także w niewielkim stopniu dysocjuje na jony OH^- .



Podsumowanie

Wyjaśniliśmy sobie czym jest próba haloformowa i co jej ulega łącznie z kłopotliwymi przypadkami. Jak widać, jest ona otoczona mniejszą ilością herezji, niż opracowana wcześniej próba Trommera, a głównym przekłamaniem jest, że w reakcji tej powstają kwasy, a nie sole, lub to, że ulega jej kwas octowy.

mgr inż. Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Redakcja „Chemii w Szkole” dziękuje portalowi popularnonaukowemu Biomist.pl za udostępnienie tekstu.

<https://biomist.pl/chemia/reakcja-haloformowa/7565>





Tablica pamiątkowa w Chorzowie, ul. Wolności

KURT ALDER

– chorzowianin, laureat

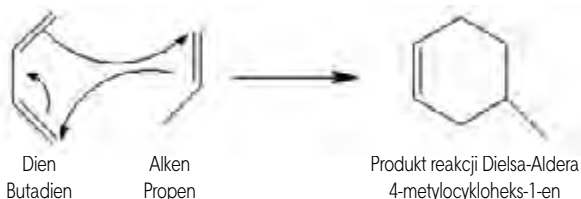
Nagrody Nobla w dziedzinie chemii

Rafał Simon, Marta Wąsik

Kurt Alder urodził się 10 lipca 1902 r. w Królewskiej Hucie (obecnie Chorzów). Był najstarszym dzieckiem Marii i Josepha Augusta. Mieszkał wraz z rodzicami w kamienicy przy ulicy Wolności 59. Później, kiedy miał 6 lat rodzina przeprowadziła się do mieszkania przy Dąbrowskiego 38, skąd było bardzo blisko do szkoły. Ojciec pracował jako nauczyciel w szkole powszechnej, do której uczęszczał młody Kurt. Młodość spędził w Chorzowie, gdzie chodził do szkoły nr V (dzisiejszy budynek Zespołu Szkół Budowlanych). Od roku 1913 uczęszczał do Wyższej Szkoły Realnej o profilu matematyczno-przyrodniczym (dzisiejszy Zespół Szkół Technicznych i Ogólnokształcących nr 4). Po zdaniu matury (7. 04. 1922), rodzina Kurta przeniosła się do Berlina, gdzie Kurt Alder rozpoczął studia na Uniwersytecie Humboldtów w tym samym mieście.

Opuszczenie Polski przez Alderów było spowodowane Powstaniami Śląskimi i powrotem Chorzowa do Polski. Później kontynuował studia na Uniwersytecie Chrystiana Albrechta i w 1924 roku otrzymał absolutorium. Był osobą bardzo pracowitą, wiele czasu spędzał w laboratorium. Swoimi postępami w nauce zwrócił uwagę dyrektora Instytutu Otto Dielsa, który prowadził badania nad reakcją addycji estrów do związków nienasyconych. To sam dyrektor namówił go do napisania doktoratu, który następnie został wyróżniony i wydrukowany w wydawnictwie naukowym.

W roku 1926 obronił pracę doktorską pod kierunkiem dyrektora Dielsa. Zadeedykował ją rodzicom, a promotor przyjął Aldera na stałe do swego zespołu badawczego. Badania przeprowadzał nad estrem kwasu dikarboksylowego. Przedmiotem badań Aldera i jego zespołu była głównie chemia organiczna – przede wszystkim chemia węglowodorów. Pierwsze wyniki badań zostały opublikowane w 1928 r. w *Justus Liebigs Annalen der Chemie* i wtedy po raz pierwszy pojawiło się słowo synteza dienowa, znana obecnie pod nazwą reakcji Dielsa–Aldera. Dieny to nienasycone węglowodory o dwóch wiąźnaniach podwójnych między atomami węgla.



Łączny dorobek Kurta Aldera to 150 prac naukowych na ten temat. Odkrycie Aldera było bardzo ważne dla wyjaśnienia budowy chemicznej związków naturalnych oraz prze-

biegu procesów życiowych. Ponadto reakcja ta umożliwiała syntezę związków owadobójczych (insektycydów), produkcję różnych barwników, leków, półproduktów do tworzyw sztucznych w tym kauczuku. W 1930 roku Alder habilitował się na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Kilońskiego, tym samym został samodzielnym pracownikiem naukowym (docentem) mogącym prowadzić wykłady na uniwersytecie.

W roku 1934 Premier Prus mianował go profesorem nadzwyczajnym.

Na skutek kryzysu finansowego i częstych kłótni z Dielsem, Alder został zmuszony do pracy w zakładach IG Farben, gdzie był kierownikiem laboratorium i pracował nad kauczukiem syntetycznym „Buna”. W 1940 roku objął na Uniwersytecie w Kolonii kierownictwo Katedry Chemii Eksperymentalnej i Technologii Chemicznej oraz funkcję dyrektora Instytutu Chemii na tejże uczelni. Pracował z bardzo wielkim zaangażowaniem, prawie w ogóle nie opuszczając laboratorium.

W czasie II wojny światowej pracował tam do roku 1944, ponieważ dalsza praca została uniemożliwiona przez bombardowania i naloty. Po zakończeniu wojny zajął się odbudową instytutu i odtwarzaniem zbiorów biblioteki.

W latach 1949–1950 pełnił funkcję dziekana wydziału Filozoficznego Uniwersytetu w Kolonii. W grudniu 1950 roku wraz z Otto Dielsem otrzymał Nagrodę Nobla za odkrycie syntezy dienowej. Tym samym stał się jednym z jedenastu Laureatów Nagrody Nobla ze Śląska. Wydarzenie to przyniosło mu wielką sławę. Uznawano je za symbol odbudowy niemieckiej nauki po drugiej wojnie światowej. Później zaangażował się w działalność publiczną. W lipcu 1955 roku na spotkaniu laureatów Nagrody Nobla podpisał „Apel z Lindu”, wzywający do dobrowolnego wyrzeczenia się broni jądrowej.

Kurt Alder zmarł 20 czerwca 1958 r., w wieku 56 lat. Został pochowany na Deutzer Friedhof w Kolonii-Poll. Kilka miesięcy przed śmiercią poślubił Gertrudę z domu Bitzer. Jeszcze za życia wyróżniono go tytułami doktora honorowego różnych uczelni.

W roku 1979 jeden z kraterów Księżyca otrzymał nazwę „Alder” na cześć wielkiego naukowca, wynalazcy i noblisty jakim był Kurt Alder.

dr Marta Wąsik
adiunkt, Uniwersytet Opolski
mgr Rafał Simon

nauczyciel, Niepubliczna Szkoła Podstawowa Chorzów

Literatura

- [1] Otto Diels, Kurt Alder, *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe*, „Liebigs Annalen”, 460, 1928, s. 98–122, DOI: 10.1002/jlac.19284600106 (niem.).
- [2] Piotr Greiner, *Kurt Alder (1902–1958), chorzowski laureat Nagrody Nobla*, Chorzów: Związek Górnośląski, 1998, ISBN 83-909487-0-2.

Między biologią a chemią

– przygotowanie próbki biologicznej do analizy chemicznej na przykładzie lizy komórkowej szpinaku

Daria Pietrzyk, Justyna Piechocka

Analiza chemiczna na poziomie szkolnym polega zwykle na przeprowadzaniu reakcji charakterystycznych dla określonego składnika, np. konkretnego kationu lub anionu zawartego w badanym roztworze pojedynczej soli lub mieszaniny. Próbki do takich analiz są na ogół sporządzane przed zajęciami z czystych składników i dlatego nie istnieje problem substancji przeszkadzających – maskujących obecność poszukiwanych związków lub działających destrukcyjnie na dodawane w celu wykonania analizy odczynniki.

Realne próbki, z którymi w swojej praktyce spotyka się chemik-analityk, są jednak na ogół wieloskładnikowymi mieszaninami, z których ponadto poszukiwany związek trzeba niekiedy wyodrębnić. Procedura przygotowania próbki do analizy może być złożona, wieloetapowa, wymagająca stosownej aparatury, a przez to trudna do odtworzenia w warunkach szkolnych. Celem poniższego opracowania jest jednak przekonanie Czytelników, że nawet w skromnych warunkach szkolnej pracowni chemicznej można zrealizować ćwiczenie, które przybliży uczniom realia prawdziwej praktyki analitycznej.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

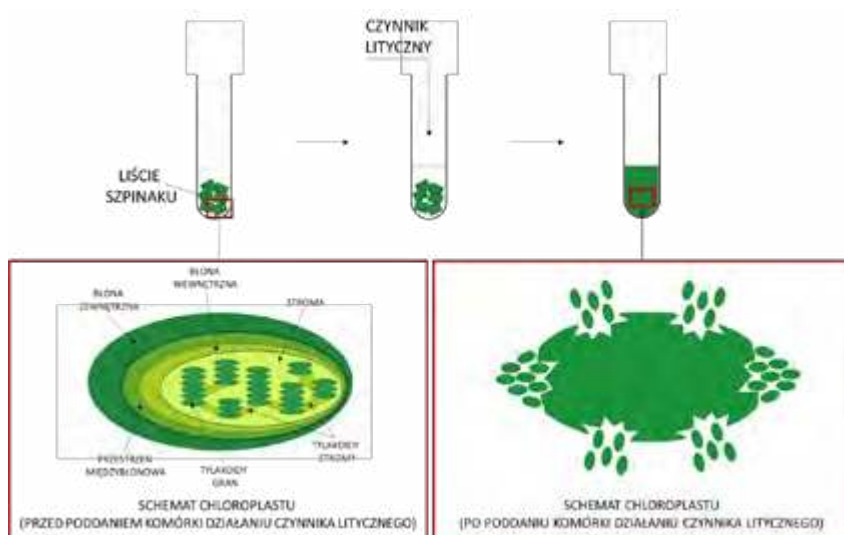
Próbki biologiczne stanowią zróżnicowany pod kątem składu materiał zawierający wiele elementów o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych. Niejednokrotnie znaczna złożoność próbki, obecność substancji przeszkadzających oraz niska zawartość substancji badanej (analitu) generuje znaczne trudności podczas analizy. Co więcej, wykorzystywane na etapie analizy końcowej techniki analityczne nie są na tyle uniwersalne, aby umożliwiały określenie składu próbki i zawartości poszczególnych jej składników bez konieczności poddania materiału wstępnej obróbce – etapowi przygotowania próbki do analizy.

Przygotowanie próbki do analizy stanowi jeden z najważniejszych i zarazem najtrudniejszych etapów procedury analitycznej (Rysunek 1). Uzyskanie miarodajnego wyniku analizy w znacznym stopniu uzależnione jest bowiem od prawidłowego pobrania i przygotowania materiału do badań. Ponadto, powszechnie uważa się, że jest to najbardziej czasochłonny i pracochłonny, lecz niezbędny etap postępowania analitycznego. W głównej mierze jego nadrzędnym celem jest poddanie analizowanego materiału takim procesom, aby finalnie spełniał on wymagania wykorzystywanej na etapie analizy końcowej techniki pomiarowej.

Dość powszechnym problemem, jaki pojawia się na etapie przygotowania próbki do analizy, jest konieczność zwiększenia dostępności analitów. Jednym ze sposobów, umożliwiających dezintegrację próbek stałych oraz towarzyszące temu procesowi wyodrębnienie analitu



Rysunek 1. Schemat obrazujący etapy procedury analitycznej.



Rysunek 2. Istota lizy komórkowej.

i zapewnienie jego dostępności, jest poddanie próbki lizie komórkowej.

Liza polega na rozpadzie komórki roślinnej czy zwierzęcej pod wpływem działania różnorodnych czynników określanych mianem czynników litycznych [1]. Czynniki te uszkadzają ścianę oraz błonę komórkową w komórce roślinnej lub jedynie błonę komórkową w komórce zwierzęcej. W konsekwencji dochodzi do uwolnienia zawartości cytoplazmy do środowiska, w którym ta komórka się znajduje, czemu towarzyszy zwiększenie dostępności analitu. Istotę lizy komórkowej przedstawiono schematycznie na przykładzie dezintegracji próbek liści szpinaku (Rysunek 2).

Wybór metody, techniki czy procedury dezintegracji komórek, wykorzystywanej na etapie przygotowania materiału do badań, w znacznej mierze uzależniony jest od celu prowadzonych oznaczeń oraz wymagań, jakie stawiane są próbkom poddawanych analizie z wykorzystaniem konkretnych technik pomiarowych. Najogólniej czynniki wywołujące lizę komórki można podzielić na trzy grupy, tj. czynniki fizyczne, chemiczne oraz mechaniczne (Rysunek 3).

Wydajność i efektywność procesu, prowadzącego do utraty integralności komórek, uzależniona jest nie tylko od rodzaju czynnika litycznego, ale także doboru warunków jego działania. Wśród czynników fizycznych, których działanie na komórki prowadzi do ich rozpadu, najczęściej wskazuje się ultradźwięki, mikrofałę, podwyższone ciśnienie oraz temperaturę, jak również poddanie próbki procesowi wielokrotnego zamrażania i rozmrażania.

Czynniki chemiczne wywołujące lizę komórki są rozpuszczalniki organiczne, substancje zaliczane do grupy środków powierzchniowo czynnych (detergenty), stężone kwasy i zasady nieorganiczne oraz sole metali ciężkich. W obrębie rozpuszczalników organicznych największą popularnością i zarazem efektywnością działania cieszą się aceton oraz etanol, natomiast wśród środków powierzchniowo czynnych sól sodowa kwasu dodecylosiarkowego (SDS) i Triton X – 100.

Należy jednak zaznaczyć, że poddanie materiału biologicznego działaniu innych rozpuszczalników organicznych (np. 2-propanolu, metanolu, chloroformu, eteru dietylowego, acetonitrylu, octanu etylu), kwasów (np. kwasu solnego, kwasu siarkowego(VI)) i zasad nieorganicznych (np. wodorotlenku sodu), detergentów (np. NP-40, tj. eteru nonylofenyloвого, glikolu polietylenowego, siarczanu(VI) sarkozylu), czy soli metali ciężkich (np. siarczanu(VI) rtęci(II) i octanu ołowiu(II)) może w mniejszym bądź większym stopniu prowadzić do rozpadu komórki.

Rozpatrując czynniki chemiczne, których oddziaływaniu z materiałem biologicznym będzie towarzyszyła dezintegracja komórek nie należy marginalizować procesu trawienia enzymatycznego oraz indukowanego szoku osmotycznego. Liza komórek może także nastąpić na skutek działania czynnika mechanicznego. W tym przypadku do ich rozpadu dochodzi najczęściej na skutek wytrząsania z kulkami szklanymi bądź na drodze rozcierania badanego materiału z wykorzystaniem homogenizatora ręcznego lub młynka [2-4].



Rysunek 3. Klasyfikacja czynników wywołujących lizę komórki.

Słownik stosowanych terminów

Analit – składnik próbki, który podlega analizie (oznaczeniu).

Czynnik lityczny – czynnik, który uszkadza ścianę oraz błonę komórkową w komórce roślinnej lub jedynie błonę komórkową w komórce zwierzęcej [1].

Homogenizacja – rozdrobnienie próbki, które prowadzi do otrzymania jednorodnej mieszaniny powstającej ze składników, które w warunkach normalnych nie mieszają się ze sobą [1, 6].

Liza komórkowa – rozpad komórki roślinnej bądź zwierzęcej pod wpływem działania czynników litycznych [1-3].

Dezintegracja komórek – proces, który powoduje utratę bądź osłabienie integralności komórek [1-3].

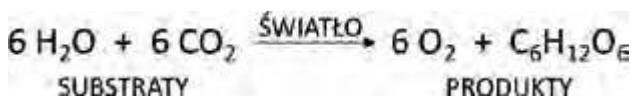
Szok osmotyczny – polega na umieszczeniu komórek w roztworze hipertonicznym, a następnie, po odwirowaniu roztworu w wirówce, w roztworze hipotonicznym. To prowadzi do pęcznienia oraz wydzielania na zewnątrz organelli komórkowych [1].

Trawienie enzymatyczne – degradacja składników ściany komórkowej przy wykorzystaniu odpowiedniego enzymu, prowadząca do otrzymania sfero/protoplastów [5].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA – Badanie wpływu wybranych czynników litycznych na rozpad komórki

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie wpływu wybranych czynników litycznych na efektywność procesu dezintegracji komórek roślinnych oraz zapoznanie uczniów z jednym ze sposobów umożliwiających porównanie efektywności tego procesu, uzależnionej od rodzaju zastosowanego czynnika. Poruszana problematyka badawcza zostanie omówiona na przykładzie wykorzystywanych w laboratoriach metod izolowania chlorofilu z liści szpinaku.

Chlorofil jest organicznym związkiem chemicznym nadającym roślinom charakterystyczne zielone zabarwienie. Barwnik ten ma zasadnicze znaczenie w procesie fotosyntezy, w którym absorbowana przez roślinę energia świetlna przekształcana jest w energię chemiczną niezbędną do syntezy związków organicznych. Wśród nich należy przede wszystkim wskazać glukozę, która następnie przekształcana jest w inne związki organiczne – metabolity (np. skrobię) bądź zostaje wykorzystana w procesie oddychania komórkowego jako źródło energii.



Poglądowy schemat reakcji fotosyntezy, w wyniku której na skutek zachodzących procesów chemicznych woda i tlenek węgla(IV) przekształcane są do glukozy, czemu towarzyszy wydzielanie tlenu.

Wytworzone związki organiczne są zużywane przez roślinę na potrzeby zachodzących procesów, m. in. budowy komórek i magazynowania energii. Zasadniczo u roślin wyróżnia się dwa główne barwniki fotosyntetyczne, a mianowicie chlorofil a i b. Związki te różnią się między sobą jedynie podstawnikami przy 7 atomie węgla w cząsteczce (Rysunek 4). W przypadku chlorofilu a we wspomnianej pozycji występuje grupa metylowa (-CH₃), natomiast chlorofilu b – grupa aldehydowa (-CHO). U większości roślin zielonych podstawowym fotoreceptorem w chloroplastach, mającym zdolność pochłaniania światła, jest chlorofil a.

Właśnie ten rodzaj chlorofilu warunkuje zieloną barwę liści szpinaku i będzie stanowił obiekt analityczny w niniejszym doświadczeniu [1, 6, 7].

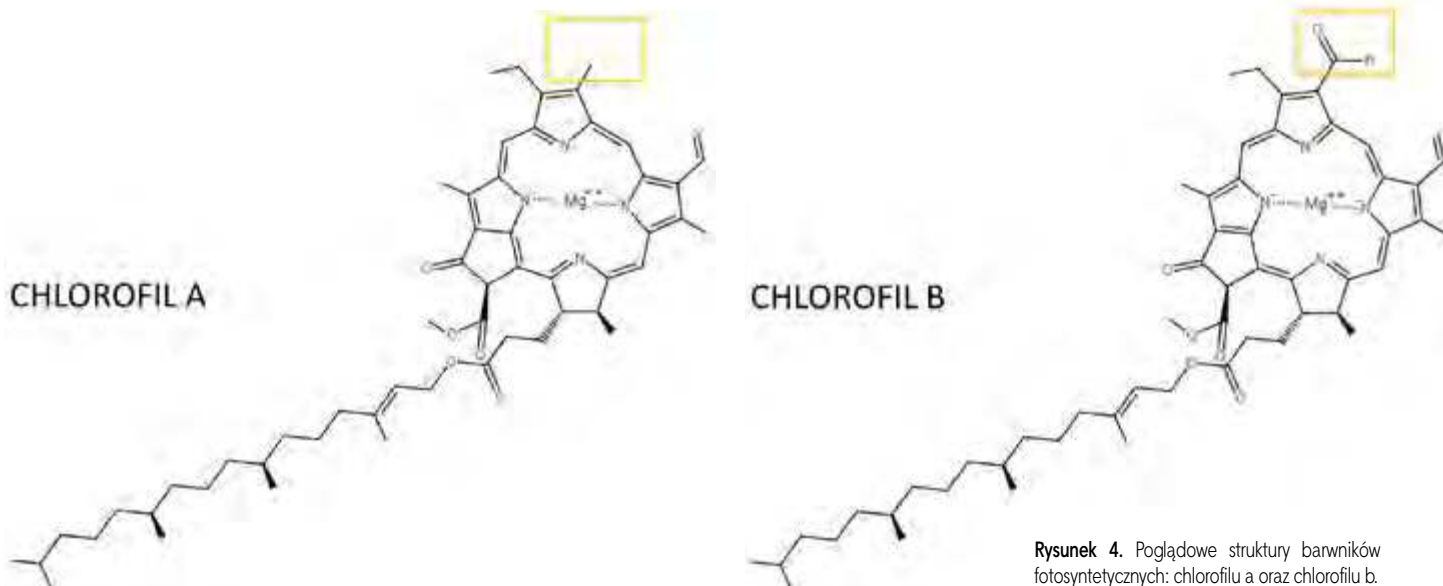
1. Materiały i odczynniki:

Wszystkie materiały i odczynniki, których wykorzystanie jest niezbędne do wykonania poniższego doświadczenia, są dostępne komercyjnie.

- liście świeżego szpinaku,
- waga,
- nóż,
- deska do krojenia,
- pęseta,
- probówki szklane o pojemności 5 ml (opcjonalnie szklanki),
- folia aluminiowa,
- aceton,
- etanol,
- octan etylu,
- pipety Pasteura (opcjonalnie strzykawki o pojemności 2 ml),
- woda dejonizowana (opcjonalnie woda kranowa),
- blender.

2. Wymagane środki ostrożności:

- W trakcie wykonywania ćwiczenia uczeń powinien nosić odzież ochronną (okulary ochronne, rękawiczki, fartuch laboratoryjny) oraz bezwzględnie przestrzegać zasad BHP i regulaminu pracowni.
- Oparów cieczy nie należy wdychać, a roztworów pipetować ustami.
- Na każdym etapie wykonywania ćwiczenia należy postępować zgodnie ze wskazówkami nauczyciela.



Rysunek 4. Poglądowe struktury barwników fotosyntetycznych: chlorofilu a oraz chlorofilu b.

• Identyfikacja zagrożeń:

Aceton – wysoce łatwopalna ciecz i pary. Działa drażniąco na oczy. Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy. Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.



Etanol – wysoce łatwopalna ciecz i pary. Działa drażniąco na oczy.



Octan etylu – wysoce łatwopalna ciecz i pary. Działa drażniąco na oczy. Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy. Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.



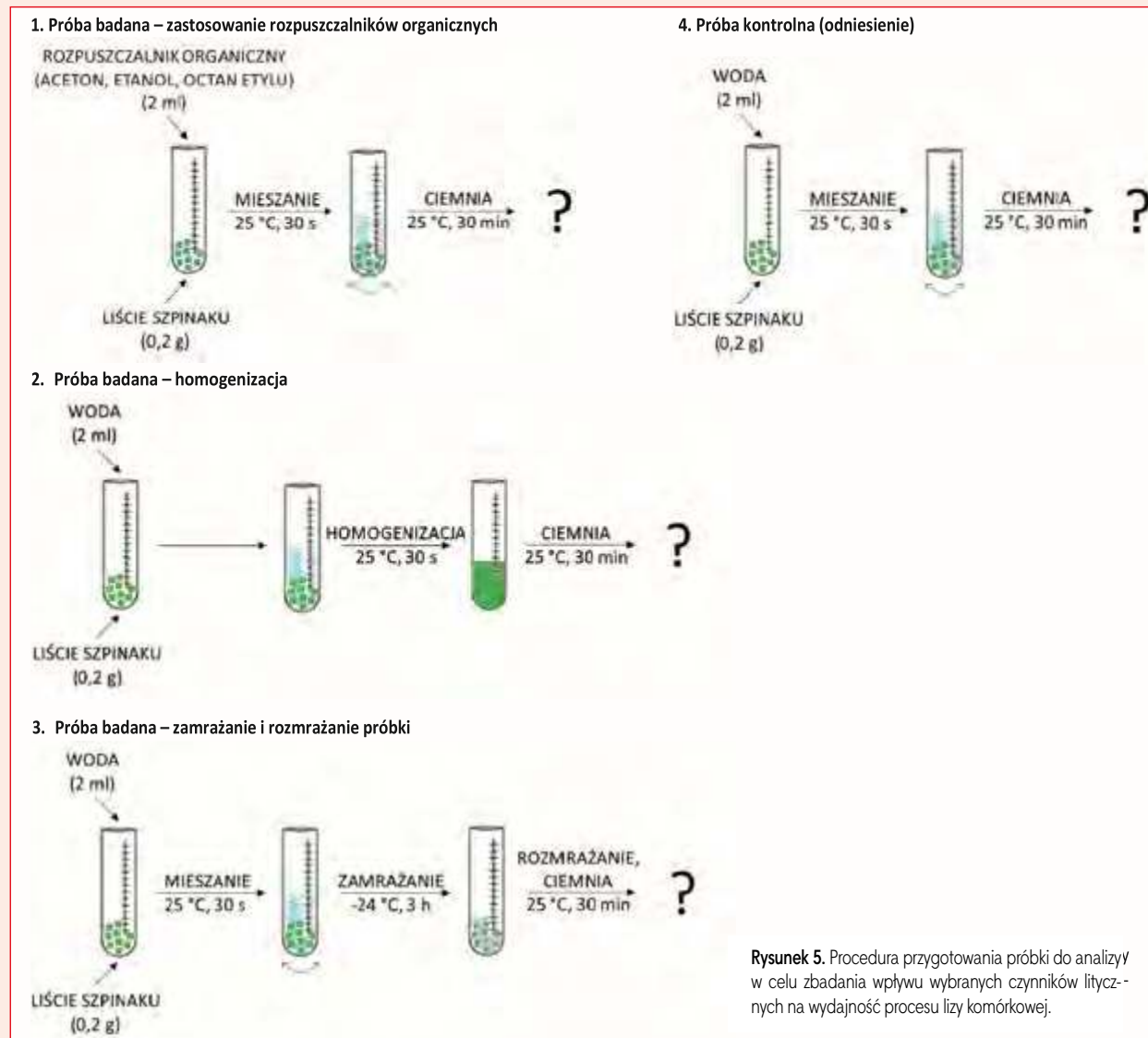
3. Wykonanie ćwiczenia:

Zadanie 1. Przygotowanie próbek do badań

Liście świeżego szpinaku umyć, osuszyć i pokroić na kawałki tej samej wielkości z pominięciem nerwów widocznych na powierzchni materiału biologicznego. Następnie przygotować naważki o masie 0,2 g i przenieść ilościowo do probówek za pomocą pęsety. W dalszych

etapach wykonywania ćwiczenia postępować zgodnie z procedurą zobrazowaną schematycznie na Rysunku 5.

W każdym przypadku podczas badania wpływu poszczególnych czynników litycznych na efektywność procesu dezintegracji komórek roślinnych należy przygotować próbki w co najmniej 3 powtórzeniach oraz



Rysunek 5. Procedura przygotowania próbki do analizy w celu zbadania wpływu wybranych czynników litycznych na wydajność procesu lizy komórkowej.

postępować zgodnie z zaproponowanymi procedurami. Wyłącznie takie podejście umożliwi uzyskanie miarodajnych (precyzyjnych i dokładnych) wyników pomiarów.

Przygotowane próbki należy bezwzględnie chronić przed działaniem światła ze względu na ograniczoną trwałość chlorofilu a stanowiącego analit. Stąd też zalecane jest przechowywanie próbek w ciemnym miejscu bądź opcjonalnie owinięcie naczyń, w których je przygotowano folią aluminiową. Dodatkowo wykonując poszczególne czynności należy zwrócić uwagę, aby w trakcie mieszania, rozcierania itp. nie dopuścić do utraty części próbki poprzez jej rozlanie czy rozprysnięcie się.

Po upływie 30 min próbki należy ostrożnie wyjąć z ciemni, tak aby nie doprowadzić do wymieszania się ich zawartości. Klarowny roztwór nad osadu (tzw. *supernatant*) przenieść do czystych probówek za pomocą pipety Pasteura. Następnie porównać intensywność zabarwienia otrzymanych roztworów i zinterpretować uzyskane wyniki odpowiadając na pytania:

- które spośród rozpatrywanych czynników można zaliczyć do czynników litycznych?
- który ze wskazanych czynników litycznych wykazuje największy/najmniejszy wpływ na wydajność procesu lizy komórkowej? Co o tym świadczy?

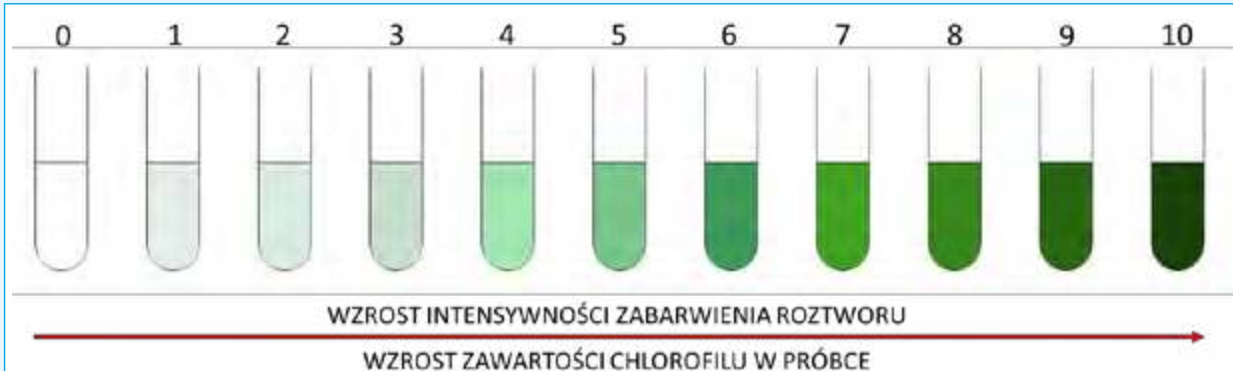
Zadanie 2. Interpretacja uzyskanych wyników.

Po przygotowaniu wszystkich próbek porównać intensywność zabarwienia otrzymanych roztworów oraz uszeregować je zgodnie z tendencją wzrostową (Rys. 6).

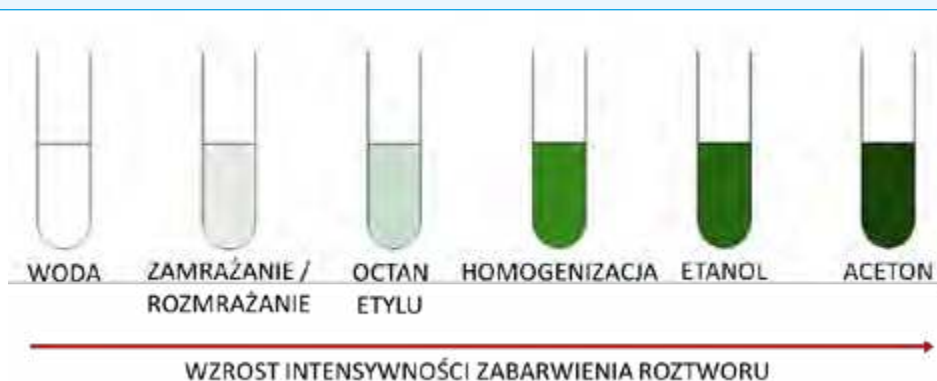
W następnym kroku należy ustalić, w którym przypadku uzyskany zielony roztwór wykazuje największą/najmniejszą intensywność zabarwienia. Generalnie uczeń powinien poczynić następujące obserwacje oraz wnioski.

Obserwacje: W wyniku poddania próbek szpinaku działaniu czynników, takich jak aceton, etanol, octan

etylu oraz procesowi homogenizacji i zamrażania/rozmarzania, roztwór zmienił kolor z bezbarwnego na zielony. Probki, które poddano działaniu acetonu wykazywały największą intensywność zabarwienia na zielono, najmniejszą zaś te, które zamrożono i rozmrożono. W przypadku poddania próbek szpinaku działaniu wody roztwór nie zmienił swojej barwy. Generalnie intensywność zabarwienia roztworów badanych próbek malała w szeregu: aceton > etanol > homogenizacja > octan etylu > zamrażanie / rozmrażanie > woda (Rysunek 7).



Rysunek 6. Zmiany intensywności zabarwienia roztworów otrzymanych po dodaniu różnych czynników litycznych (0 - próba kontrolna, 1 - roztwór o najmniejszej intensywności zabarwienia, 10 - roztwór o największej intensywności zabarwienia).



Rysunek 7. Zmiany intensywności zabarwienia roztworów otrzymanych po dodaniu różnych czynników litycznych.

Wnioski: Czynniki litycznymi są rozpuszczalniki organiczne, takie jak aceton, etanol i octan etylu. Ponadto liza komórek może nastąpić na drodze rozcierania badanego materiału oraz jego zamrażania i rozmrażania. Wśród wymienionych czynników aceton doprowadził do dezintegracji próbek liści szpinaku w najbardziej efektywny sposób. Wniosek ten można wyciągnąć na podstawie porównania intensywności zabarwienia uzyskanych roztworów. Im dany czynnik efektywniej niszczy struktury komórkowe, tym więcej chlorofilu ulega uwolnieniu do

środowiska, w którym komórka się znajduje, a roztwór przyjmuje bardziej intensywne zabarwienie. Zielone zabarwienie roztworów, którego intensywność rośnie wraz ze wzrostem zawartości barwnika w próbce, wynika z obecności chlorofilu. Woda nie jest czynnikiem, który wywołuje dezintegrację komórek.

Daria Pietrzyk

Dr Justyna Piechocka

Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl

Literatura:

- [1] L. Kłyszko-Stefanowicz, Ćwiczenia z biochemii, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2013).
- [2] J. Bailey, D. Ollis Biochemical Engineering Fundamentals, wydanie II, Mc Graw-Hill (1987).
- [3] S. Sasidharan, Y. Chen, D. Saravanan, K. Sundram, L. Yoga Latha, Extraction, isolation and characterization of bioactive compounds from plants' extracts, African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines 8(1), 1-10 (2011).
- [4] M. Manaargadoo-Catin, A. Ali-Cherif, J. Pognas, C. Perrin, Hemolysis by surfactants – A review, Advances in Colloid and Interface Science 228, 1-16 (2016), DOI: 10.1016/j.cis.2015.10.011.
- [5] K. Lang, P. Lang, C. Bauer, C. Duranton, T. Wieder, S. Huber, F. Lang, Mechanisms of suicidal erythrocyte death, Cellular Physiology and Biochemistry 15(5), 195-202 (2005), DOI: 10.1159/000086406.
- [6] L. Stryer, J. Berg, J. Tymoczko, Biochemia, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2003).
- [7] L. Eggink, H. Park, J. Hooper, The role of chlorophyll b in photosynthesis: Hypothesis, BMC Plant Biology 1,2 (2001), DOI: 10.1186/1471-2229-1-2.

Biodegradowalne maseczki



Biodegradowalne maseczki opracowane na Politechnice Łódzkiej zanikną w środowisku kompostu po 6 tygodniach od wyrzucenia. Opatentowane już maseczki mają właściwości bakteriobójcze. Obecnie naukowcy pracują nad właściwościami antywirusowymi i tak modyfikują filtry, żeby powierzchnia maseczki potrafiła niszczyć przyczepiające się do niej wirusy.

Maseczki opracowuje Politechnika Łódzka wraz z partnerami – Centralnym Instytutem Ochrony Pracy i Instytutem Biopolimerów i Włókien

Chemicznych w ramach projektu Biogratex, którego liderem była prof. Izabella Krucińska.

Jak przekonuje dr hab. inż. Zbigniew Draczyński z Instytutu Materiałoznawstwa Tekstyliów i Kompozytów Polimerowych PŁ, nowe maseczki będą miały takie same właściwości barierowe, co powszechnie używane obecnie jednorazowe maseczki do ochrony przed aerozolami. Różnią się natomiast materiałem.

Klasyczne maseczki wykonane są z olefin, których czas degradacji sięga setek lat. Łódzkie maseczki powstają z biodegradowalnego polilaktidu - polimer ten otrzymuje się w wyniku syntezy kwasu mlekowego, zaś kwas mlekowy jest np. produktem fermentacji skrobi z kukurydzy.

Polilaktyd trzymany w warunkach kompostowych po 6 tygodniach rozpada się do związków chemicznych akceptowanych przez środowisko naturalne, czyli po prostu znika.

Nowe maseczki mają strukturę wielowarstwową. Znajduje się w nich filtr wykonany metodą rodmuchu stopionego polimeru. Ta metoda pozwala naukowcom uzyskać odpowiedni wkład filtracyjny o grubości włókna rzędu kilku mikronów. Zatrzymuje on - w zależności od klasy maseczki - nawet do 95 proc. zanieczyszczeń i patogenów.

Maseczki muszą jeszcze spełniać funkcję antywirusową. Naukowcy zastosują w nich związki chemiczne i takie modyfikacje powierzchni filtrów, aby wirusy, po przyklejeniu się do maseczki, były przez nią niszczone.

Pozostałe właściwości użytkowe i filtracyjne nowej maseczki będą, zgodnie z zapewnieniem prof. Draczyńskiego, identyczne jak w przypadku obecnie stosowanych jednorazowych maseczek. Nowy polimer jest dwukrotnie droższy, ale w produkcji maseczek cena surowca stanowi jedynie niewielki procent wartości całego wyrobu. Dlatego, zdaniem naukowców, w cenie ostatecznego produktu ta różnica będzie drobna.

Źródło: Centrum Multimedialne Politechniki Łódzkiej i PAP Nauka w Polsce.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Chemia orzechów
- Propozycje zadań maturalnych z chemii

Dwa kwasy

– proste reakcje oscylacyjne i zaskakujące powiązania

Marek Ples

Świat jest piękny, wystarczy tylko rozejrzeć się wokół. Za potwierdzenie tej – wydawałoby się banalnej – konstatacji może służyć przedstawione zdjęcie, które wykonałem spiesząc się pewnego razu na pociąg (Fot. 1). Ponad industrialnym, okołodworcowym krajobrazem rozciąga się interesująca formacja chmur, zaróżowiona przez wschodzące dopiero Słońce. Obraz ten kryje jednak w sobie pewną zagadkę, na którą zwróci z pewnością uwagę każdy umysł analityczny.

Spójrzmy na wspomniane chmury. Dlaczego formują one wyraźnie oddzielone od siebie pasma? Co sprawia, że w pewnych rejonach atmosfery dochodzi do ich powstania, podczas gdy w sąsiednich tak się nie dzieje? Pasma są położone na tyle blisko siebie, że początkowy skład atmosfery (przed powstaniem tej formacji) był w nich najprawdopodobniej bardzo zbliżony. W jaki sposób więc sam układ decyduje, gdzie ma powstać chmura, a gdzie nie?

Jak widać, nawet w drodze można znaleźć naukowe natchnienie i powody do rozmyślań. Piękno świata tkwi według mnie w fakcie, że to właśnie on stanowi największe i najwspanialsze laboratorium, jakie może sobie wymarzyć naukowiec.



Fot. 1 – Formacja chmur (arch. autora)

Uwiecznione na fotografii chmury stanowią wspaniałą – i trzeba przyznać, że całkiem okazałą – przykład zjawiska samoorganizacji. Fenomen ten polega na spontanicznym powstawaniu w specyficznych warunkach uporządkowanych, czasami wręcz budzących wrażenie intencjonalnie ukształtowanych, struktur. Procesy, które do tego prowadzą mogą mieć charakter chemiczny, fizyczny lub mieszany. W przypadku wspomnianych chmur za powstawanie uporządkowania może odpowiadać np. falujący ruch powietrza (konwekcja) oraz specyficzne rozmieszczenie zarodków kondensacji.

Zjawiska samoorganizacji są powszechne w naturze i prawdopodobnie pełnią doniosłą rolę w wielu procesach (także biologicznych). Skala zdarzeń, na które wpływ mają zjawiska samoorganizacji jest bardzo szeroka: od molekularnej, kiedy pod uwagę bierzemy spójnie zachowujące się zespoły drobin chemicznych, do wręcz kosmicznej, ponieważ to właśnie temu fenomenowi zawdzięczamy najwyraźniej np. kształt i rozmieszczenie galaktyk. Dziś coraz częściej zauważamy i analizujemy ich znaczenie. Wiele tego typu procesów możemy powtarzać w kontrolowanych warunkach swoich pracowni.

Interesującym przejawem samoorganizacji jest istnienie chemicznych reakcji oscylacyjnych. Mianem tym określa się grupę reakcji chemicznych, w których niektóre zależności koncentracji produktów i substratów od czasu nie mogą zostać opisane funkcją monotoniczną (rosnącą lub malejącą), lecz ich przebieg ma charakter oscylacji, powstających np. wskutek przełączania się układu między dwoma stanami stacjonarnymi.

Dziś znamy już stosunkowo wiele przykładów chemicznych procesów oscylacyjnych – ich liczba jest jednak oczywiście przytłaczająco mniejsza od reakcji zachowujących się w sposób klasyczny. W przeszłości pisałem już o chemiluminescencyjnej reakcji oscylacyjnej, w której roztwór reakcyjny emituje błyski światła w określonych odstępach czasu [1][2]. Innymi przykładami reakcji oscylacyjnych tego typu są reakcje Biéłousowa-Żabotyńskiego (B-Ż) i Briggsa-Rauschera (B-R) [3][4].

W warunkach amatorskich zaprezentowanie reakcji oscylacyjnych w rodzaju reakcji B-Ż i B-R napotyka często na wiele problemów, ponieważ wymagają one – poza posiadaniem odpowiednich substancji chemicznych – sporej dokładności w doborze i ważeniu odczynników. Reakcje te potrafią być kapryśne; czasem udają się, innym razem nie. Dlatego tym razem chciałbym opisać sposób, w jaki można przeprowadzić dwie uproszczone pod wzglę-

dem przygotowania, ale w dalszym ciągu interesujące reakcje oscylacyjne. Dodatkowo, obie zapewniają wspaniały efekt wizualny, co może pomóc w dydaktyce – szczególnie w zakresie kinetyki chemicznej, uważanej często przez uczniów i studentów za dziedzinę dosyć trudną i (bardzo niesłusznie, ale w to w dużej mierze „zasługa” niektórych prowadzących zajęcia) mało ciekawą.

W doświadczeniach wykorzystamy m.in. dwa kwasy organiczne i sole dwóch metali. W każdym przypadku efektem będzie ciecz okresowo zmieniająca barwę.

Reakcja I

Aby przygotować reakcję potrzebujemy substancji z poniższej listy:

- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 stężony,
- bromian potasu KBrO_3 ,
- kwas malonowy $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$,
- siarczan manganu(II) jednowodny $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

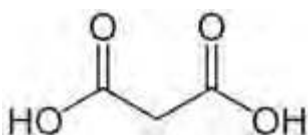
Warto pamiętać, że kwas siarkowy(VI) ma właściwości żrące, a proces jego rozpuszczania w wodzie jest silnie egzotermiczny. Bromian potasu, siarczan manganu(II) i siarczan(VI) ceru(IV) są toksyczne, a kwas malonowy ma działanie drażniące na nasze tkanki, w tym skórę. Trzeba zachować ostrożność i stosować środki ochrony osobistej, jak zawsze przy pracy z chemikaliami.

Kwas malonowy – lub inaczej propanodiowy – jest organicznym związkiem z grupy kwasów dikarboksylowych (Rys. 1). Nazwa tej substancji pochodzi od łacińskiego słowa *malum* oznaczającego jabłko i nie należy jej mylić z kwasem maleinowym czyli cis-butenodiowym $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Kwas malonowy jest substancją silnie drażniącą i jego kontakt ze skórą lub błonami śluzowymi może się skończyć dosyć nieprzyjemnie.

W warunkach normalnych kwas ten występuje w postaci białego ciała krystalicznego. Jako ciekawostkę można wspomnieć fakt, że odwadniając kwas malonowy jesteśmy w stanie uzyskać dosyć egzotyczne indywiduum chemiczne, jakim jest podtlenek węgla C_3O_2 [5].

Ważne: obecność jonów chlorkowych w układzie reakcyjnym może uniemożliwić zajście zarówno reakcji I, jak i II. Należy wykorzystywać wodę destylowaną, dobrze wmyte szkło i odczynniki o stosownej klasie czystości.

Najpierw musimy sporządzić odpowiednie roztwory. Ich bazą jest kwas siarkowy(VI) o stężeniu około 15%. Można go przygotować np. przez dodanie 75 cm³ stężonego (96%, $d=1,8 \text{ g/cm}^3$) kwasu siarkowego do 750 cm³ wody destylowanej. Oczywiście pamiętajmy, by dodawać kwas do wody, a następnie ochłodzić mieszaninę. Roztwór kwasu przyda się także do przygotowania reakcji II.



Rys. 1 – Wzór strukturalny kwasu malonowego



Fot. 2 – Roztwory

Roztwory przygotowujemy według przepisu:

- A – 60 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI), 870 mg kwasu malonowego, 760 mg bromianu potasu,
- B – 20 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI), 170 mg siarczanu manganu(II) [6, zmodyfikowano].

Przygotowane ciecze są bezbarwne (Fot. 2).

Roztwory musimy połączyć w naczyniu odpowiedniej wielkości. Warunkiem efektywnego zajścia reakcji jest ciągłe mieszanie – najwygodniej posłużyć się w tym celu mieszadłem magnetycznym. Doświadczenie, z racji wywiązywania się pewnych ilości pierwiastkowego bromu, powinno być prowadzona pod wyciągiem.

Po zmieszaniu nowo powstały roztwór szybko przybiera pomarańczową barwę (Fot. 3).

Wspomniana barwa po chwili zanika – wtedy rozpoczynają się oscylacje między bezbarwną a pomarańczową barwą roztworu, która jest jednak najczęściej nieco jaśniejsza niż w czasie indukcji reakcji (Fot. 4).

Okres drgań w zależności od dokładności przy ważeniu odczynników i temperatury, w jakiej prowadzi się doświadczenie, może wynosić od kilku do kilkudziesięciu sekund. Oscylacje trwają zwykle od kilkunastu do kilkadziesiąt minut.



Fot. 3 – Pomarańczowa barwa roztworu



Fot. 4 – Oscylacje roztworu

Reakcja II

Tym razem będziemy potrzebować substancji takich, jak:

- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 stężony,
- bromian potasu KBrO_3 ,
- kwas cytrynowy jednowodny $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- siarczan(VI) ceru(IV) czterowodny $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

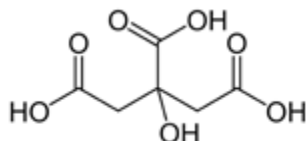
Uważne oko eksperymentatora od razu wychwyci, że wykorzystamy tutaj sól metalu stosunkowo rzadko goszczącego na naszym stole laboratoryjnym, to jest ceru Ce.

Siarczan(VI) ceru(IV) występuje w postaci bezwodnej, jak i w postaci różnorodnych hydratów – stopień jego uwodnienia może przyjmować wartości 4, 8 lub 12. W naszym przypadku wykorzystujemy tetrahydrat, który w warunkach normalnych jest ciemnożółtym ciałem kryształicznym (Fot. 5).

Rozpuszczalność tej substancji w wodzie jest umiarkowana, na domiar złego w neutralnym roztworze wodnym związek rozkłada się, przechodząc w jasnożółty tlenek CeO_2 . Kwasowe, bardziej stabilne roztwory siarczanu ceru mają intensywnie żółty kolor [7]. Tetrahydrat traci wodę po podgrzaniu do 180-200°C. Siarczan ten jest silnym utleniaczem.

W tym doświadczeniu, zamiast wykorzystywanego uprzednio kwasu malonowego użyjemy łatwiejszego do zdobycia kwasu cytrynowego.

Kwas cytrynowy jest organicznym związkiem chemicznym z grupy hydroksykwasów polikarboksylowych i zawiera aż 3 grupy karboksylowe (Rys. 2).



Rys. 2 – Wzór strukturalny kwasu cytrynowego

Kwas ten występuje w niewielkich ilościach we wszystkich organizmach żywych, ponieważ spełnia ważną rolę w metabolizmie węglowodanów. Jon cytrynianowy jest jednym z produktów przejściowych w cyklu Krebsa, który zresztą bierze od niego swoją drugą nazwę: cykl kwasu cytrynowego [8]. W większych ilościach występuje w niektórych owocach, np. w cytrynach. Może stanowić tam nawet do 8% suchej masy, co odpowiada 0,65% masy świeżej cytryny [9].

Przystępując do wykonania doświadczenia musimy ponownie sporządzić potrzebne roztwory. Rozcieńczony roztwór kwasu siarkowego możemy przygotować tak samo jak poprzednio.

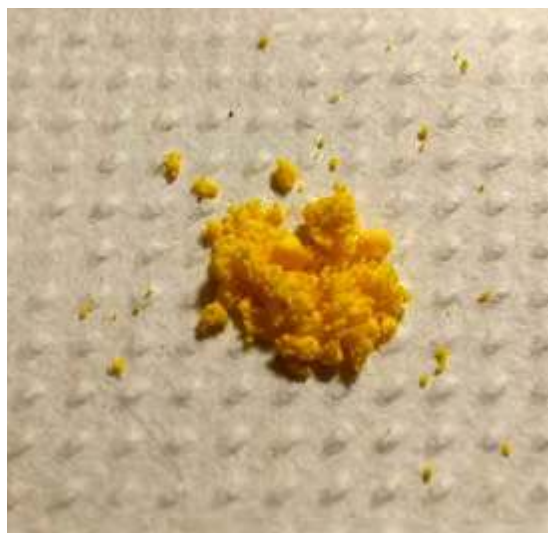
- A – 30 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI), 753 mg bromianu potasu,
- B – 30 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI), 9,46 g monohydratu kwasu cytrynowego,
- C – 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI), 0,81 g tetrahydratu siarczanu ceru(IV) [10].

Aby zapoczątkować reakcję, do nowego naczynia trzeba przenieść całą objętość roztworów A i B, oraz 0,85 cm³ roztworu C. Tutaj także konieczne jest dosyć intensywne mieszanie układu reakcyjnego.

Początkowo roztwór przybiera intensywnie żółtą barwę (Fot. 6).

Po kilku minutach roztwór się odbarwia (Fot. 7).

Od tego momentu rozpoczynają się oscylacje między roztworem bezbarwnym (w niektórych przypadkach delikatnie żółtawym) a intensywnie żółtym – prawie natychmiast pojawia się także narastające zmętnienie (powstaje trudno rozpuszczalny kwas monobromocytrynowy). Okres drgań układu wynosi od kilkudziesięciu sekund do kilku minut.



Fot. 5 – Siarczan(VI) ceru(IV)



Fot. 6 – Początkowa barwa roztworu

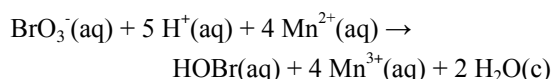


Fot. 7 – Roztwór po odbarwieniu

Wyjaśnienie

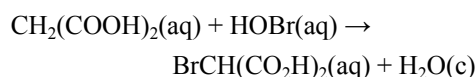
Podtytuł niniejszego artykułu jest nieco przekorny, ponieważ o ile prezentowane reakcje chemiczne są nieskomplikowane w przygotowaniu, to wyjaśnienie ich dokładnego mechanizmu nie jest już takie proste, a na pewno wykracza w pewnych aspektach znacznie poza zakres wiedzy ucznia, czy nawet studenta. Dlatego, jeśli chodzi o mechanizmy przedstawionych procesów, ograniczę się tutaj jedynie do ich ogólnych założeń. Zależy mi natomiast, żeby pokazać Szanownemu Czytelnikowi, dlaczego moim zdaniem w reakcjach tych kryje się znaczny potencjał nie tylko dydaktyczny, ale także poznawczy.

W uproszczeniu reakcja I jest inicjowana przez redukcję anionu bromianowego kwasem malonowym z udziałem kationów manganu(II) jako katalizatora [11]:

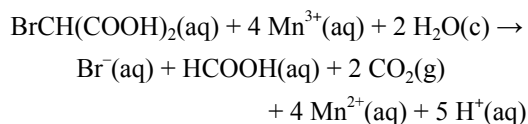


w wyniku czego powstają czerwone akwojony manganu(III) nadające roztworowi pomarańczową barwę z powodu ich niewielkiego stężenia (możliwy jest w tym także pewien udział powstającego przejściowo bromu o również czerwonej barwie).

Powstający kwas bromowy(I), HOBr, reaguje z kwasem malonowym, tworząc kwas monobromomalonowy:



który jest z kolei utleniany przez jony Mn^{3+} , zgodnie z równaniem reakcji:



czemu towarzyszy odbarwienie roztworu, związane z niewielką intensywnością różowej barwy $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

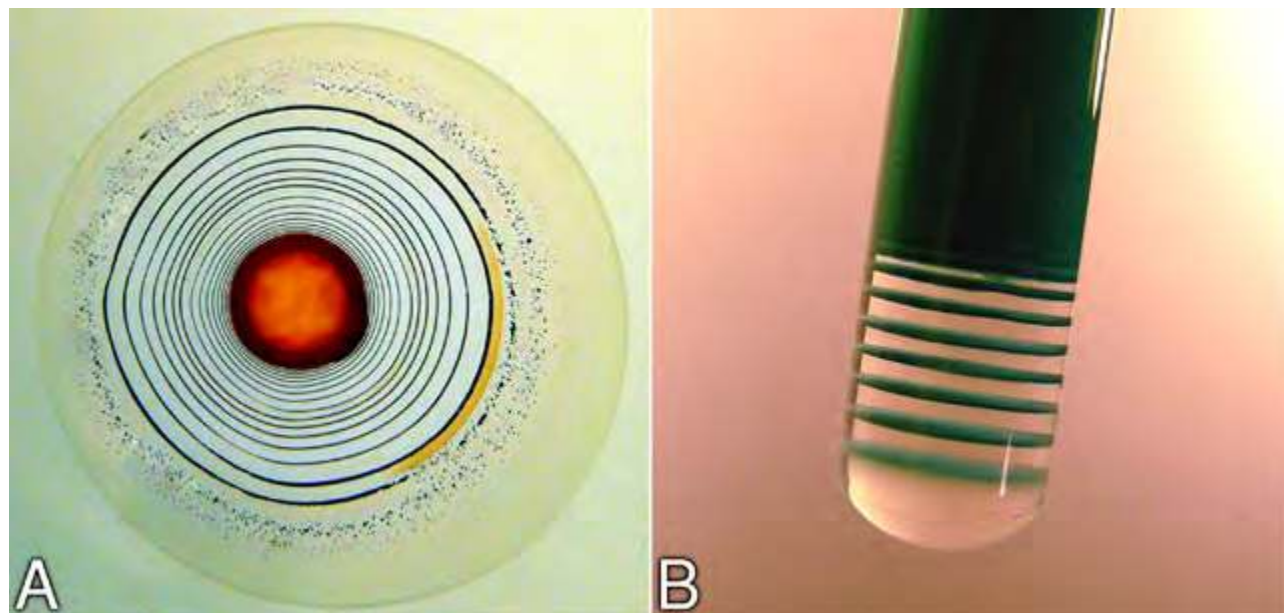
Charakterystyczny zapach bromu jest wyraźnie wyczuwalny w czasie tej reakcji i z racji toksyczności tego pierwiastka konieczne jest stosowanie wydajnego wyciągu. Przedstawiony powyżej mechanizm jest bardzo uproszczony – w układzie reakcyjnym zachodzi wiele powiązanych ze sobą specyficznych reakcji, czego efektem są widoczne oscylacje.

Mechanizm procesu zachodzącego w przypadku reakcji II jest zasadniczo podobny, z tą różnicą, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym tutaj za zmianę barwy są przekształcenia między jonem ceru(IV) Ce^{4+} a ceru(III) Ce^{3+} , ponieważ pierwsze wykazują w roztworze wodnym barwę żółtą, drugie zaś są bezbarwne.

W obu przypadkach jony metali mają działanie katalityczne. Po dokładniejszy opis warunków koniecznych do zajścia tego typu reakcji oscylacyjnych reakcji chemicznych zapraszam do odpowiedniej literatury [12][13].

Zataczając niejako koło, chciałbym wrócić teraz do fenomenu samoorganizacji, na którego trop weszliśmy prowadząc opisanie doświadczenia. Przykładem jednych z pierwszych reakcji oscylacyjnych, jakie zostały odkryte, jest powstawanie pierścieni czy też pasm, które zostały opisane przez Rungego, a następnie opisane na początku XX wieku przez Lieseganga. Struktury te cechują się geometryczną regularnością i powstają w czasie specyficznych reakcji zachodzących w żelu. Mogą formować się np. z osadu chromianu(VI) srebra Ag_2CrO_4 (Fot. 8A) lub zasadowych soli kobaltu (Fot. 8B) [14][15].

Struktury Lieseganga wspominam nie tylko z powodu ich historycznego pierwszeństwa, ale także dlatego, że w naturze możemy spotkać podobne do nich obiekty pochodzenia organicznego.



Fot. 8A – Pierścienie Lieseganga; A – z chromianu(VI) srebra, B – z zasadowych soli kobaltu



Fot. 9 – Samoorganizacja w naturze; strzałki wskazują pierścieniowe struktury

Spacerując pod jabłonią lub innym drzewem, warto czasem spojrzeć na te owoce, które spadły i zaczynają ulegać rozkładowi. Fot. 9 przedstawia jeden z nich.

Z łatwością możemy zauważyć, że skupienia grzybów lub innych mikroorganizmów układają się często na skórcie rozkładających się owoców w charakterystyczne pasma lub pierścienie. W naturze możemy spotkać się także ze zjawiskiem tzw. czarcich lub czarodziejskich kręgów, formowanych przez owocniki grzybów (Fot. 10). Nazwa, w większości języków nawiązująca do działalności sił nadprzyrodzonych, jest oczywiście związana z faktem, że przez tysiąclecia ludzie nierozumiejący mechanizmu powstawania kręgów przypisywali ich powstawanie czarom lub różnego rodzaju złym mocom.

Interesujące jest to, że wzięcie pod uwagę istnienia zjawiska samoorganizacji pozwala nam połączyć opisane zjawiska, jeśli chodzi o istotę mechanizmu stojącego za ich powstaniem. Zarówno struktury Lieseganga, jak i pierścieniowe ułożenie kolonii mikroorganizmów na rozkładających się owocach i owocnikach grzybów w czarcich kręgach można wytłumaczyć faktem istnienia zaskakująco podobnych zjawisk.

Dzięki prowadzeniu reakcji otrzymywania pierścieni Lieseganga w żelu, podczas procesu praktycznie nie występuje konwekcja, która w środowisku ciekłym mogłaby zaburzać lub w ogóle uniemożliwić powstanie wspomnianych struktur. Wydaje się, że formowanie pierścieni zachodzi na skutek złożenia dwóch procesów: dyfuzji odczynnika strącającego w głąb żelu oraz spadku stężenia drugiego reagenta w sąsiedztwie obszarów intensywnego zachodzenia reakcji strącania materiału formującego pierścienie. W bezpośrednim przylegających do strefy reakcji obszarach żelu stężenie jonów drugiego reagenta maleje z racji ich oddyfundowania. Pasma osadu powstaje dopiero, gdy czynnik strącający dotrze do kolejnej strefy o odpowiednim do zajścia reakcji stężeniu obu reagentów. Istotną rolę pełnią tu także procesy powstawania i wzrostu ośrodków krystalizacji.



Fot. 10 – Owocniki grzybów formujące czarce krąg w ogrodzie autora

Jeśli chodzi o grzyby, to podczas swojego rozwoju mogą one silnie wyjaławiać podłoże, lub nawet zatruwać je swoimi metabolitami. W ten sposób inne organizmy nie mogą na nim żyć – możliwe staje się to dopiero w pewnej odległości. Tak więc grzybnia rozrastająca się kolistnie w glebie z pojedynczego zarodnika formuje krąg lub nawet serię koncentrycznych kręgów, natomiast na owocach są to wyraźne pasma. Myślę, że Czytelnik zauważy tu interesujące analogie, które mogą stać się wstępem do dalszych rozważań.

Mgr Marek Ples

marek.ples@o2.pl, www.weirdscience.eu

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora.

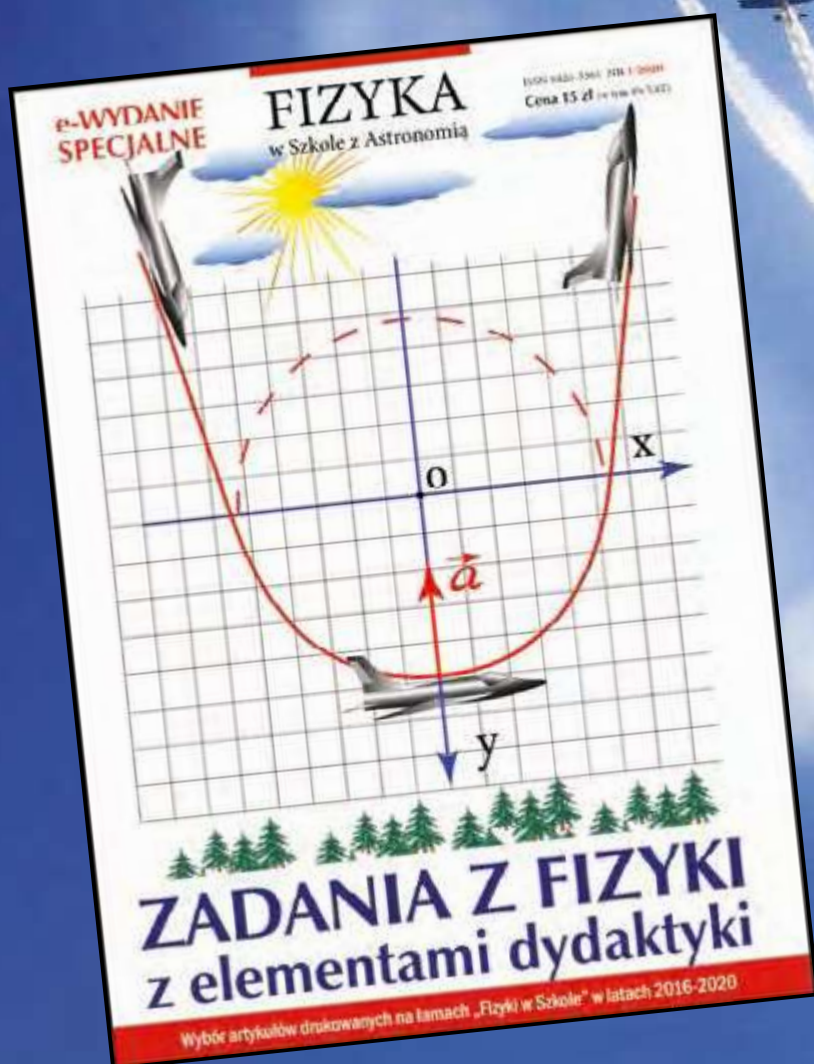
Literatura:

- [1] Ples M., *Pulsujące światło – chemiluminescencyjne oscylacje*, Chemia w Szkole, 3 (2019), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 44-48
- [2] Pékala K., Jurczakowski R., Lewera A., Orlik M., *Luminescent Chemical Waves in the Cu(II)-Catalyzed Oscillatory Oxidation of SCN-Ions with Hydrogen Peroxide*, The Journal of Physical Chemistry A, 111(18), 2007, str. 3439-3442
- [3] Żabotyński A. M., *Периодический процесс окисления малоновой кислоты в растворе – исследование кинетики реакции Белоусова* (pol. *Procesy periodyczne utleniania kwasu malonowego w fazie ciekłej – badanie kinetyki Bielousowa*, Биофизика (pol. Biofizyka), 9, 1964, str. 306-311
- [4] Briggs T. S., Rauscher W. C., *An Oscillating Iodine Clock*, Journal of Chemical Education, 50 (7), 1793, str. 496
- [5] Gajewski W. (red.), *Encyklopedia techniki – Chemia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1965, str. 548
- [6] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, 2001, str. 219-220,
- [7] Lide D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics (87th ed.)*, CRC Press, 2006
- [8] Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L., Clarke N.D., Szwejkowska-Kulińska Z., Jarmolowski A., Augustyniak H., *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007
- [9] Hassa R., Mrzigod J., *Podręczny słownik chemiczny*, Videograf II, Katowice, 2004
- [10] Seidl M., *Oszillierende Reaktion mit Citronensäure*, w serwisie: <https://www.chem-page.de/experimente/oszillierende-reaktion-mit-citronensaure.html> [dostęp: 09.11.2020]
- [11] <http://people.bu.edu/straub/courses/demomaster/belousov.html>
- [12] Orlik M., *Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
- [13] Bray W. C., *A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis*, Journal of the American Chemical Society, 43 (6), 1921, str. 1262
- [14] Ples M., *Porządek z chaosu. O samoorganizacji i pierścieniach Lieseganga*, Chemia w Szkole, 1 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 15-19
- [15] Ples M., *Pierścienie Lieseganga*, w serwisie: <http://weirdscience.eu>, dostępne online: <http://weirdscience.eu/Pier%C5%9Bcie%C5%9Bcie%20Lieseganga.html> [dostęp: 09.11.2020]

90 zadań, 20 przykładów i 10 problemów

(z omówieniem niektórych rozwiązań)

- ✓ **Dlaczego fizyka** jest trudna dla nauczyciela?
- ✓ **Światowe trendy** w dydaktyce fizyki
- ✓ **Które zadania** są dla ucznia interesujące?
- ✓ **Czynniki wpływające** na zapamiętywanie wiedzy



Wydanie specjalne
w wersji
elektronicznej (PDF)

Ceny 15 zł!

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

eprasa.pl 0198160618

INFORMUJĄ • POMAGAJĄ • INSPIRUJĄ!



PRENUMERATA 2021

Dziękujemy wszystkim, którzy opłacili już prenumeratę!

Prenumeratę można przedłużyć lub zamówić także teraz!

Zadzwońcie **606 201 244**, napiszcie maila **szewczyk24@gmail.com**

Wypełnijcie i wyślijcie formularz zamówienia ze strony

www.aspress.com.pl/prenumerata-2021/

Przekonajcie się, że nie wszystko jest w Internecie!