

**Efektowna
reakcja zegarowa**

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 5
wrzesień/październik 2019
342 (LXV) indeks 354562
CENA 25,00 ZŁ
(w tym 5% VAT)

Prawo Avogadra

- Mieszanki gazów i prawo Daltona
- Reakcje chemiczne w fazie gazowej

Matura próbna

z Wydziałem Chemii UJ

Zadania laboratoryjne

z 65. Olimpiady Chemicznej



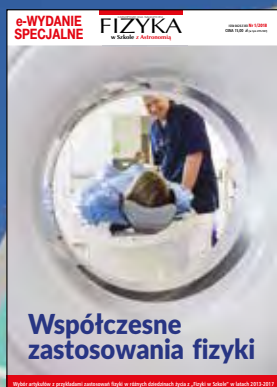
Nanocząstki srebra pozyskiwane z herbaty



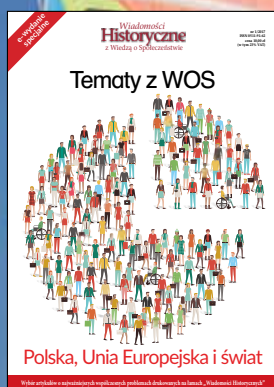
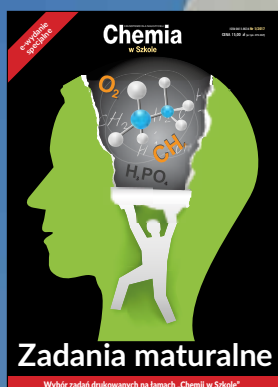
Wydania specjalne

(wersje elektroniczne – pliki PDF)

2018



2017



2016





Szanowni Państwo

Literackie Nagrody Nobla – dla wyróżnionej właśnie Olgi Tokarczuk i wcześniejszych polskich twórców – Henryka Sienkiewicza, Władysława Reymonta, Czesława Miłosza i Wisławy Szymborskiej, niezależnie od indywidualnych gustów odbiorców ich prozy i poezji, świadczą dobitnie o wysokiej w świecie pozycji polskiej humanistyki. Co roku jednak towarzyszy nam poczucie pewnego zawodu, że od czasów Marii Skłodowskiej-Curie, Nagrody Nobla w dziedzinie nauk ścisłych nie uzyskuje żaden ze znakomitych polskich uczonych, pracujących w kraju lub za granicą, mimo ponawianych nominacji. Oczekując więc z nadzieją kolejnego rozdania w przyszłym roku, dziś przede wszystkim dołączamy się do gratulacji dla trójki tegorocznych laureatów Nagrody Nobla z chemii, którzy zasłużenie uzyskali to wyróżnienie za jeden z najbardziej pożytecznych wynalazków naszych czasów – akumulatory litowo-jonowe.

W niniejszym numerze znajdują Państwo dwa opracowania poświęcone wciąż rozwijającej się nanotechnologii. W ten niezwykle nano-świat po raz kolejny wprowadzą nas p. mgr Iwona Orlińska i p. mgr Krzysztof Orliński, opisujące niezwykle ciekawe cząsteczki – dendrimery i cyklodekstryny – swoiste „pudełka”, które mogą zamykać w sobie i przenosić inne cząsteczki, co ma rozliczne zastosowania. Do nanotechnologii odnosi się również opracowanie p. mgr inż. Anny Marii Tryby, pokazujące jak można zastosować różne odmiany herbaty do wytwarzania nanocząstek srebra. Wielbiciele efektywnych reakcji chemicznych znajdą w opracowaniu p. mgr. Marka Plesa przepis na niezwykle, luminescencyjną reakcję zegarową.

Nie zawiodą się także Czytelnicy czekający na kontynuację rozważań p. dr. Mariusza Łukaszewskiego i p. dr. Iwony Paleskiej o przydatności prawa Avogadra do wprowadzania zagadnień związanych z fizycznymi i chemicznymi przemianami gazów. Opracowanie to niezmiennie ujawnia szacunek Autorów dla ścisłego rozumowania i propaguje matematyczną elegancję w nauczaniu chemii.

Do Czytelników zainteresowanych przygotowaniem uczniów do najbliższego egzaminu maturalnego adresujemy pierwszą część przykładowych zadań, pióra zespołu Autorów z Krakowa, co roku z sukcesem organizujących Maturę Próbną z Wydziałem Chemii UJ. Tradycyjnie prezentujemy też tematykę olimpijską, zamykając relację z zawodów 65. Krajowej Olimpiady i opisując przebieg 51. Międzynarodowej Olimpiady, z której nasi zawodnicy wrócili z trzema srebrnymi i jednym brązowym medalem.

Nauka i technika

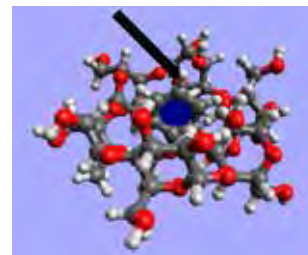
4,10 Ciekawostki • Marek Orlik

- Nagroda Nobla z chemii w 2019 r.
- Nowe spojrzenie na strukturę DNA
- Antynoble 2019
- Mikropłastik z herbaty ekspresowej

6 Opakowania w skali nano

- Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

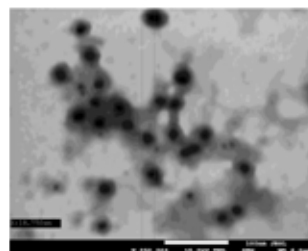
Opakowania to nieodłączny element cywilizacji, a duża część wysiłku technologicznego przeznaczona jest na ich tworzenie tak, aby były najlepiej dostosowane do funkcji, które muszą spełniać. Opakowania to jednak także rosnące ilości odpadów, z którymi – jak dotychczas – nie radzimy sobie najlepiej.



16 Nanocząstki srebra pozyskiwane z herbat – jeszcze jedno oblicze popularnego napoju

- Anna Maria Tryba

Odkąd pamiętam, jestem ogromną miłośniczką wszelkiego rodzaju herbat i kaw. Nic więc dziwnego, że w ramach zarówno pracy inżynierskiej, jak i magisterskiej zajmę się tymi używkami od strony naukowej – chemicznej. Jestem technologiem chemicznym i w swojej pracy dążyłam do uzyskania nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej przy użyciu naturalnych surowców jako reduktorów. Dlaczego właściwie nanocząstki?



21 Ekologiczny plastik • PAP Nauka w Polsce

Metodyka i praktyka szkolna

12 Błyskotliwa reakcja zegarowa

- Marek Ples

Kinetyka chemiczna jest działem chemii fizycznej zajmującym się badaniem przebiegu reakcji chemicznych w czasie. Przedmiotem zainteresowania kinetyki są więc takie aspekty związane z zachodzeniem procesów chemicznych, jak ich szybkość, wpływ różnorodnych czynników, a także w ogólności sam przebieg reakcji.



36 Matura próbna z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i Dziennikiem Polskim 2018 – cz. I

- Karol Dudek-Różycki, Michał Płotek, Tomasz Wichur

45 Wybrane przykłady ilustrujące potencjał dydaktyczny zagadnień związanych z prawem Avogadra – część 2

- Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

Olimpiady i konkursy

22 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap III. Zadania Laboratoryjne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

29 Sprawozdanie z 65. Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2018/2019

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

33 Sprawozdanie z 51. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019

- Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

Nagroda Nobla z chemii 2019 r.



Nagrodę Nobla z chemii w 2019 r. otrzymali: Amerykanin: **John B. Goodenough** z *University of Texas* w Austin (ur. w 1922 r. w Niemczech), Brytyjczyk **M. Stanley Whittingham** z *Binghamton University* z Nowego Jorku (ur. w 1941 r. w Wlk. Brytanii) oraz Japończyk **Akira Yoshino** (ur. 1948 r. w Japonii) z *Asahi Kasei Corporation* [1]. Wyróżniono ich za prace nad rozwojem akumulatorów litowo-jonowych.

Tym razem nie trzeba usilnie uzasadniać słuszności przyznania tej nagrody, ponieważ akumulatory litowo-jonowe są dziś wszechobecne w elektronice użytkowej, w szczególności w urządzeniach wymagających mobilności – od zegarków i kalkulatorów począwszy, poprzez samochody aż po systemy zasilające elektronikę nowoczesnych samolotów.

Historia prac nad akumulatorami litowo-jonowymi sięga lat 70-tych ubiegłego wieku i jest ściśle związana z mającym wtedy miejsce kryzysem na rynku naftowym i narastającą świadomością zarówno skończoności zasobów ropy naftowej, jak i szkodliwości produktów jej spalania dla środowiska. Poszukując

nowych ekologicznych źródeł energii, na początku lat 70-tych **Stanley Whittingham** odkrył, iż jako nowatorski katodowy materiał elektrodowy można zastosować kryształ disiarczku tytanu, który w swojej strukturze zawiera puste przestrzenie możliwe do wypełnienia przez jony litu, z wytworzeniem tzw. interkalatu. Z kolei anodą był w jego koncepcji metaliczny lit – pierwiastek stosunkowo łatwo oddający elektrony. Tak skonstruowane nowe ogniwo było już akumulatorem litowym, w którym w trakcie rozładowywania jony litu przepływały z utleniającej się litowej anody do katody z disiarczku tytanu, a ładowanie odwracało kierunek tego procesu. Zaletą tego ogniwa było stosunkowo wysokie napięcie: 2 V, zaś wadą – wysoka reaktywność metalicznego litu, mogąca prowadzić nawet do eksplozji urządzenia w trakcie pracy.

Zastugą 97-letniego dziś **Johna Goodenougha** było to, że zaproponował zastąpienie siarczku metalu jego tlenkiem, ostatecznie dowodząc w roku 1980, iż optymalne właściwości ma tlenek kobaltu interkalowany jonami litu, dzięki czemu możliwe do uzyskania napięcie ogniwa wzrosło do 4 V. Pięć lat później **Akira Yoshino** zastąpił reaktywny lit w roli anody materiałem węglowym interkalowanym jonami litu. W ten sposób kluczową rolę w pracy akumulatora przejęły zlokalizowane w dwóch interkalatach jony litu, które przepływają między tymi elektrodami w odpowiednich kierunkach w procesach rozładowania/ładowania. Tak narodziły się współcześnie stosowane akumulatory litowo-jonowe.

Najnowsza Nagroda Nobla przypomina także, że nie należy rugować z programów nauczania podstaw elektrochemii, bez opanowania których nie jest możliwe zrozumienie działania nie tylko ogniów galwanicznych, ale i wielu ważnych procesów życiowych na poziomie komórkowym.

[1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>

Nowe spojrzenie na strukturę DNA

Elementarne wykształcenie (bio)chemiczne obejmuje wyjaśnienie struktury DNA jako podwójnej helisy, złożonej z 2 nici, która to struktura jest utrzymywana dzięki wiązaniom wodorowym między odpowiednimi zasadami nukleinowymi. Jednak ostatnio pojawiły się doniesienia o badaniach uczonych z *Chalmers University of Technology*, rzucających zupełnie nowe światło na źródło helikalnej struktury DNA [1, 2]. W ich ujęciu zasadnicze znaczenie mają hydrofobowe właściwości zasad nukleinowych, w zestawieniu z zasadniczo hydrofilowym wodnym środowiskiem. Innymi słowy, cząsteczki wody są odpychane przez cząsteczki zasad nukleinowych, które w takim otoczeniu wykazują tendencję do grupowania się, aby to odpychanie zminimalizować.

W takiej interpretacji rola wiązań wodorowych wydaje się zasadniczo inna – sprowadza się bowiem do zapewnienia właściwej sekwencji zasad nukleinowych, aby odpowiednie z nich mogły ze sobą oddziaływać. Ważnym etapem badań była zmiana otoczenia DNA z hydrofilowego na hydrofobowe, w wyniku dodania glikolu etylenowego. Okazało się, że przekroczeniu granicy



hydrofobowości nici DNA ulegały rozplątaniu. Jeśli te odkrycia i wynikające z nich wnioski się potwierdzą, rzuci to nowe światło na oddziaływanie DNA ze środowiskiem w wielu jego aspektach, w tym schematu reprodukcji, naprawiania DNA, także w przypadku zmian nowotworowych.

[1] <https://www.sciencedaily.com/releases/2019/09/190923082244.htm>

[2] <https://www.pnas.org/content/116/35/17169>

Antynoble 2019

Zgodnie z dobrze już ugruntowaną 29-letnią tradycją, przyznanie „prawdziwych” Nagród Nobla zostało 12 września br. poprzedzone ceremonią wręczenia Ig Nobli [1], zwanych też Antynoblami – wyróżnieniami „najpierw wzbudzającymi śmiech, ale potem skłaniającymi do zastanowienia”. Gwoli ścisłości, należy dodać, że otrzymują je także autorzy badań, które „nie mogą lub nie powinny być powtarzane”.

W tym roku wypada odnotować długo przez nas wyczekiwany sukces polskich uczonych, którzy obok współpracowników z Singapuru, Chin, Niemiec i Australii otrzymali to niezwykle wyróżnienie w bliskiej nam **dziedzinie biologii**. Docenione przez jury badania, opisane w czasopiśmie *Scientific Reports* [2], jasno wykazały, że namagnesowane zdechłe karaluchy zachowują się znacząco odmiennie od namagnesowanych żywych egzemplarzy, tzn. rozmagnesowują się znacznie szybciej. Doniosłość tego odkrycia w dziedzinie, którą można by zapewne nazwać magneto-zoologią polega na wykazaniu istotnego znaczenia pola magnetycznego w życiu owadów.

Nie nadużywając cierpliwości Czytelników, spieszymy poinformować, że w jeszcze bliższej nam **dziedzinie chemii** laury przypadły ambitnemu zespołowi z Japonii, który pracownicy wyznaczył ilość śliny produkowanej dziennie przez pięcioletnie dziecko (dla niewtajemniczonych - jest to około pół litra). Wątpliwości budzi jedynie kwalifikacja tej nagrody do chemii jako dziedziny, tym bardziej, że odnośna praca [3] została opublikowana w czasopiśmie „*Archives of Oral Biology*”, o tytule jednak ściśle związanym z anatomiczną lokalizacją przedmiotu badań. Należy podkreślić, że objęły one synów głównego autora, gdy byli 5-letnimi dziećmi – 35 lat temu, co oznacza, iż publikacja wyników nie była spontaniczna, lecz poprzedzona długoletnim namysłem.

W dziedzinie medycyny zwyciężył zespół włoskich autorów o ewidentnie patriotycznej orientacji, dowodzący w serii prac, w tym opublikowanej w „*International Journal of Cancer*” [4], że jedzenie pizzy może zapobiegać chorobom, a nawet śmierci, o ile została ona przygotowana i zjedzona w słonecznej Italii. Nie należy jednak uważać, że analogiczny dowód może zostać przeprowadzony dla *Wienerschnitzla* w Austrii czy kotleta schabowego w Polsce, ponieważ istotnymi składnikami prawdziwie włoskiej pizzy są także elementy zdrowej diety śródziemnomorskiej.

W pokrewnej dziedzinie **edukacji medycznej** niebanalną pomysłowością wykazał się zespół amerykańskich autorów, rekomendujący zastosowanie techniki tresury psów, określanej jako „*clicker training*” do szkolenia chirurgów wykonujących operacje ortopedyczne [5]. Kliker to urządzenie emitujące dźwięk po naciśnięciu przycisku. Jak trafnie ujmuje to serwis naukawpolsce.pap.pl [6]: „Takie kliknięcie to dla psa sygnał, że zrobił coś, czego oczekiwał jego pan i że dostanie smakołyk; w przypadku chirurga znaczy mniej więcej „dobry, stażysta, dobry” i prowadzi do wykonywania procedur z większą precyzją, bez napięć towarzyszących zwykłym relacjom uczeń-mistrz”.

W dziedzinie anatomii niebawoma intuicją wykazali się z kolei francuscy badacze, którzy przeprowadzili porównawczą analizę różnic temperatury masy listonoszów francuskich – ubranych i wręcz przeciwnie, wykazując równie fascynujące, co trudno wytłumaczalne podwyższenie temperatury lewego jądra u listonoszy ubranych [7]. Fenomen ten może mieć doniosłe, choć nieznanne jeszcze konsekwencje dla naszej wiedzy o asymetrii *homo sapiens*.

Z kolei **w dziedzinie fizyki** nagrodę uzyskał międzynarodowy zespół badaczy z kilku kontynentów, który odpowiedział na trapiące ludzkość pytanie, dlaczego australijskie torbacze - wombaty wytwarzają ekskrementy o kształcie sześcianu, słusznie prezentu-



jąc wyniki swoich badań na konferencji Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego, w Sekcji Dynamiki Cieczy [8]. W opinii badaczy decyduje o tym specyficzna budowa jelita wombatów, które wykorzystują je do wytworzenia sześcianów, łatwiej układających się w stopy, za pomocą których zwierzęta te oznaczają swój teren. Należy także odnotować to, iż dwoje współautorów tej znaczącej pracy było już 4 lata temu laureatami Ig Nobla za wykazanie biologicznej zasady, iż niemal wszystkie ssaki opróżniają swoje pęcherze w 21 sekund (co prawda z błędem +/- 13 sekund).

Jeśli wśród Czytelników są właściciele lub klienci kantorów wymiany walut, a przynajmniej obieżyświaty, to z pewnością zainteresuje ich Ig Nobel **w dziedzinie ekonomii**, przyznany międzynarodowemu zespołowi za zbadanie, którego kraju banknoty przenoszą najwięcej niebezpiecznych bakterii. Opublikowana w czasopiśmie „*Antimicrobial Resistance and Infection Control*” [9] praca jednoznacznie wskazuje na rumuńskie leje, których niedobre bakterie trzymają się najsilniej z powodu polimerycznych włókien, mających zwiększać trwałość rumuńskiej waluty i utrudniać jej fałszowanie. To kolejny argument za przejściem na transakcje bezgotówkowe.

Wśród pozostałych laureatów znaleźli się **inżynierowie** z Iranu, którzy wynaleźli przypominającą zmywarkę do naczyń i podobnie optymalizującą zużycie wody, maszynę do zmiany pieluch u niemowląt i ich mycia [10]. Na pokojowego Ig Nobla założył międzynarodowy zespół badaczy, z udziałem specjalistów, m.in. z Arabii Saudyjskiej, który poświęcił swój czas na analizę psychofizycznych i topograficznych aspektów przyjemności czerpanej z drapania swędzących miejsc (z kostkami na ewidentnie pierwszym miejscu) [11].

Z kolei **w dziedzinie psychologii** na wyróżnienie zasłużyli ambitni niemieccy uczeni, z byłym przewodniczącym *European Association of Experimental Social Psychology* na czele, którzy najpierw doszli do wniosku, że trzymanie długopisu w ustach sprzyja uśmiechowi i odczuwaniu szczęścia, a następnie udowodnili, że jest odwrotnie [12].

[1] <https://www.improbable.com/ig-about/winners/>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41598-018-23005-1>

[3] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000399699500026L?via%3Dihub>

[4] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ijc.11382>

[5] <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11999-015-4555-8>

[6] <http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C278567%2Cig-noble-2019-rozdane-wsrod-laureatow-polacy.html>

[7] <https://academic.oup.com/humrep/article/22/8/2178/643997/>

[8] <http://meetings.aps.org/Meeting/DFD18/Session/E19.1>

[9] <https://aricjournal.biomedcentral.com/articles/10.1186/2047-2994-2-22>

[10] <https://patents.google.com/patent/US20170143168>

[11] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1365-2133.2012.10826.x>

[12] <https://psycnet.apa.org/doiLanding?doi=10.1037%2F0022-3514.54.5.768>

Opakowania w skali nano

Opakowania to nieodłączny element cywilizacji, a duża część wysiłku technologicznego przeznaczona jest na ich tworzenie tak, aby były najlepiej dostosowane do funkcji, które muszą spełniać. Opakowania to jednak także rosnące ilości odpadów, z którymi – jak dotychczas – nie radzimy sobie najlepiej.

Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Zagadnienia związane z opakowaniami są obecne zarówno w starej, jak i nowej podstawie programowej nauczania chemii. W niniejszym artykule nie chcemy jednak poruszać problematyki ich wytwarzania czy też utylizacji, lecz przedstawić specyficzne „pudełka” w modnej współcześnie skali *nano*.

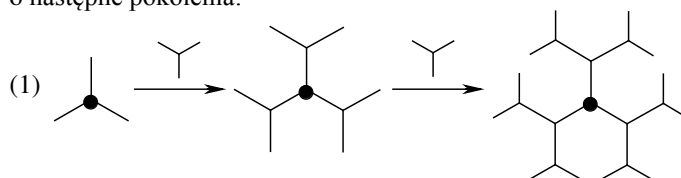
Chemiczne drzewa

Wśród niezliczonych związków chemicznych istnieją połączenia, których cząsteczki są podobne do rosnących drzew. Klasa związków o takiej strukturze to **dendrymery** (z gr. *dendron* = drzewo) lub też **arborole** (z łac. *arbor* = drzewo; określenie to jest rzadziej stosowane). Nazwa pochodząca z greki zwiera człon *mer*, kojarzący się z polimerami. Rzeczywiście, dendrymery zaliczane są do rozgałęzionych polimerów, a sposób ich powstawania przypomina syntezę tych wielkocząsteczkowych związków. Dendrymery mają strukturę fraktalną, co oznacza, że ich części składowe są podobne do całości molekuly.

Cząsteczki uzyskane w roku 1974 przez zespół pracujący pod kierownictwem niemieckiego chemika **Fritza Vögla** uważa się za prekursorów dendrymerów. Twórcom przypominały ośmiornice, stąd początkowo nazywano je po angielsku „*octopus molecules*”. W roku 1978 zespół Vögla użył określenia **molekuły kaskadowe**, co – jak czytelnicy zauważą w dalszej części artykułu – dobrze oddaje sposób ich syntezy. Otrzymane związki nie były jednak dendrymerami w obecnym rozumieniu tego pojęcia, lecz podaniami zaprezentowanymi w naszym poprzednim artykule. [1]

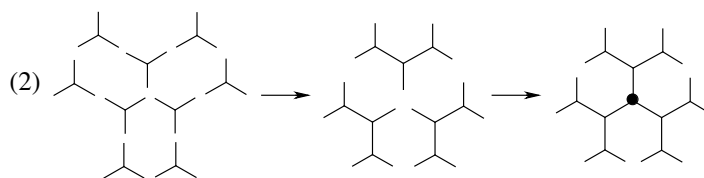
Określenia dendrymery po raz pierwszy użył amerykański chemik **Donald Tomalia** w roku 1985, a wkrótce potem opisał jedną z metod ich syntezy. Proces rozpoczyna się od rdzenia, czyli molekuly z kilkoma grupami funkcyjnymi zdolnymi do dalszej reakcji, np. trzeciorzędowej aminy. Grupy funkcyjne rdzenia reagują z wybranymi cząsteczkami (**jednostki powielające**), które również zawierają fragmenty zdolne do dalszych przemian. W ten sposób powstaje pierwsze pokolenie dendrymeru (inaczej generacja, rdzeń to pokolenie zerowe). Grupy funkcyjne znajdujące się na końcach dołączonych jednostek powielających reagują z kolejnymi molekułami (takimi samymi jak poprzednio lub innymi), tworząc drugie pokolenie.

Postępując w ten sposób można rozbudowywać dendrymer o następne pokolenia:



Sposób podany przez Tomalię to **metoda rozbieżna**, polegająca na przyłączaniu kolejnych cząsteczek do już istniejącego rdzenia (dendrymer rozrasta się od środka w kierunku powierzchni). Jej ograniczeniem jest zwiększające się stłoczenie fragmentów molekuly. Liczba rozgałęzień i grup końcowych rośnie w postępie geometrycznym i po pewnej liczbie etapów kończy się wolna przestrzeń na powierzchni cząsteczki (liczba pokoleń zależna jest od rodzaju jednostek powielających). Dendrymery nie mogą zatem powiększać się bez ograniczeń – całość osiąga nanometrowe rozmiary. Wadą metody są również defekty struktury i powstawanie cząsteczek o zróżnicowanych masach i wielkościach.

Odmianą strategią syntezy charakteryzuje się **metoda zbieżna**. Molekuła jest w niej budowana z części składowych tak, że rdzeń tworzy się na końcu (dendrymer powstaje od powierzchni do środka). Otrzymywany produkt jest znacznie lepszej jakości (cząsteczki pozbawione wad i o takich samych masach), lecz pojawiające się efekty steryczne umożliwiają syntezę dendrymerów tylko o stosunkowo niewielkich rozmiarach:



Dendrymery to cząsteczki o rozbudowanej, symetrycznej strukturze. Można w nich wyróżnić rdzeń, od którego odchodzą ramiona na podobieństwo gałęzi drzewa. Na powierzchni molekuly znajdują się grupy funkcyjne: hydrofilowe (kationowe, anionowe lub polarne) lub hydrofobowe (niepolarne). Ich rodzaj zależy od użytych do syntezy substratów oraz etapu, na którym zakończono budowanie cząsteczki. Dendrymery z naładowanymi grupami powierzchniowymi otoczone są przeciwjonami, co nadaje im strukturę podobną do miceli lub liposomów (są jednak

znacznie od nich sztywniejsze). Dendrymery z grupami polarnymi na powierzchni solwatowane są molekułami rozpuszczalnika. Wewnątrz dendrymeru, pomiędzy poszczególnymi gałęziami, znajdują się wolne przestrzenie (tzw. jamy). Wnętrze cząsteczki również może mieć charakter hydrofobowy lub hydrofilowy. Wszystko zależy od jednostek powielających użytych do syntezy.

Najpopularniejszym ze stosowanych rodzajów dendrymerów jest PAMAM, czyli dendrymer poli(amidoaminy). Jego rdzeniem jest etylenodiamina (1,2-diaminoetan), a jednostkami powielającymi na przemian akrylan metylu (prop-2-enian metylu) oraz etylenodiamina. W strukturze cząsteczki można zauważyć wiązanie amidowe (–CO–NH–), a jako ugrupowania powierzchniowe występują grupy aminowe, estrowe lub karboksylowe (w zależności od momentu, w którym przerwano syntezę oraz środowiska zewnętrznego). Początkowe etapy syntezy związku widoczne są poniżej (p. schemat (3)) (model cząsteczki znajduje się na rysunku 1).

PAMAM jest odczynnikiem handlowym, produkowanym w dużych ilościach. Istnieją również dendrymery poliaminowe, poliamidowe, polipeptydowe, poliestrowe, zbudowane z jednostek cukrowych, oligonukleotydów, a nawet nieorganiczne, oparte na krzemie.

Dendrymery początkowo traktowano jako chemiczną ciekawostkę, ale wraz z rozwojem nanotechnologii wzrosło zainteresowanie tą klasą związków. Zastosowanie dla molekuł, które – stosownie do ich budowy – mają powierzchnię polarną lub niepolarną, a w ich wnętrzu można umieścić inne substancje narzuca się samo: kontenery transportujące wybrane związki (substancje umieszcza się we wnętrzu chemicznego drzewa zazwyczaj na etapie jego syntezy – jest to **enkapsulacja**). Poniżej podajemy kilka przykładów zastosowania dendrymerów.

Medycyna. Związki nadają się do przenoszenia leków w wodnym środowisku organizmu żywego. Niektóre leki trzeba specjalnie modyfikować, aby rozpuszczały się w płynach ustrojowych, a użycie przenośników pozwoli uniknąć przekształceń, które mogą negatywnie wpływać na działanie leku. Dodatkowo substancja czynna uwalnia się powoli z wnętrza dendrymeru, co sprawia, że dawki mogą być mniejsze i rzadziej przyjmowane (niektóre specyfiki są również wiązane przez grupy powierzchniowe chemicznego drzewa).

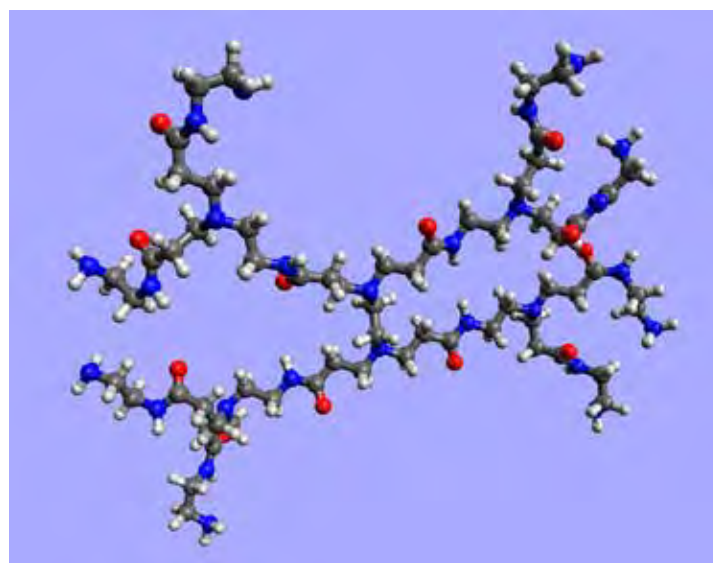
Przyłączenie odpowiednich cząsteczek do powierzchni dendrymeru powoduje, że są one rozpoznawane tylko przez komórki poszczególnych narządów (wiążą się z ich receptorami). To zaś umożliwia terapię celowaną, czy-

li dostarczenie leku wprost do właściwego miejsca, bez niepotrzebnego narażania całego organizmu na działania uboczne. Takie postępowanie jest niezmiernie ważne np. w leczeniu onkologicznym. Prowadzone są również prace nad użyciem dendrymerów do transportu antygenów w szczepionkach oraz fragmentów DNA w badaniach genetycznych. Inne zastosowanie dendrymerów to przeniesienie nanocząstek metalicznego srebra, o znanym działaniu niszczącym drobnoustroje.

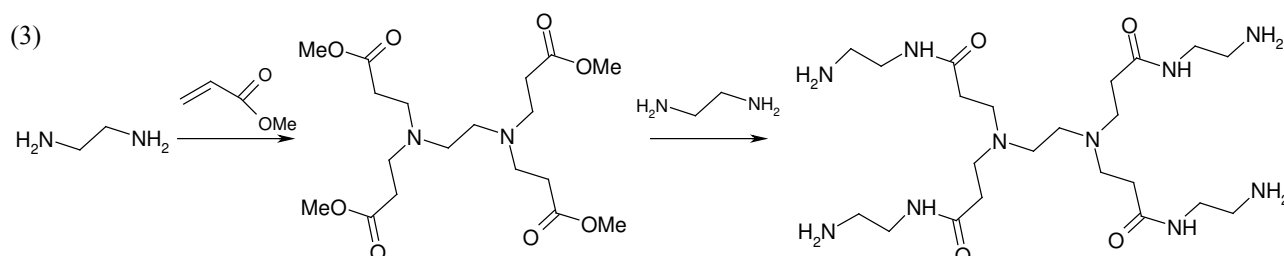
Kosmetyki. Preparaty upiększające urodę tworzone są zarówno na bazie wody, jak i tłuszczów. Często jednak substancja czynna jest rozpuszczalna w tłuszczach, a kosmetyk ma postać roztworu wodnego (i odwrotnie: substancja rozpuszczalna w wodzie musi być zmieszana z bazą olejową). Dodatek emulgatorów umożliwi powstanie trwałej emulsji, ale nie zawsze działa korzystnie. Laboratoria firm kosmetycznych wykorzystują potencjał tkwiący we właściwościach przenośników dendrymerowych, które łatwo można dostosować do potrzeb produkcji kosmetyków.

Rolnictwo. Z analogicznymi problemami jak kosmologia boryka się przemysł środków ochrony roślin. W tym przypadku również często zachodzi potrzeba zmieszania niepolarnego pestycydu z wodą. Dendrymery ułatwiają połączenie, a ponadto – stopniowo uwalniając środek ze swego wnętrza – powodują ograniczenie ilości substancji toksycznych niezbędnych do osiągnięcia celu.

Biochemia. Powierzchnia dendrymeru może być zaprojektowana w taki sposób, aby obecne na niej grupy



Rysunek 1. Model cząsteczki dendrymeru PAMAM w początkowym stadium syntezy.



funkcyjne działały na podobieństwo centrów aktywnych enzymów (modelowanie biokatalizatorów).

Barwniki. Enkapsulacja cząsteczek barwnika wewnątrz dendrymeru pozwala na jego lepszą przyczepność do różnych powierzchni oraz ochronę przed wpływami środowiska.

Ochrona środowiska. Dendrymery mają zdolność selektywnego wiązania toksyn i jonów metali ciężkich, co pozwala usuwać je z wody i gleby.

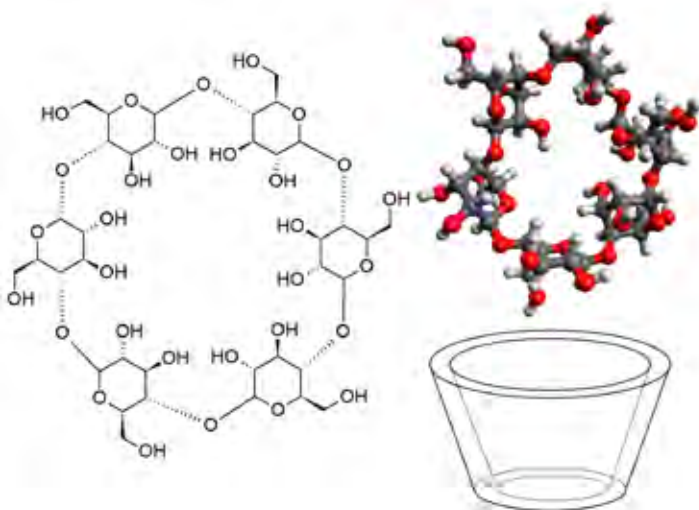
Kataliza. Dendrymery mogą być nośnikami katalizatorów, dzięki ich przyłączaniu do licznych grup funkcyjnych na powierzchni cząsteczki.

Cukrowe kubeczki

Dendrymery to związki otrzymane sztucznie, ale w charakterze nanopakowań stosuje się także substancje naturalne. Są to produkty częściowej hydrolizy skrobi – dekstryny. Zazwyczaj występują w postaci liniowej i składają się z kilku-kilkunastu połączonych jednostek glukozowych. Bakteryjne enzymy potrafią jednak utworzyć również dekstryny pierścieniowe, czyli **cyklodekstryny** (w skrócie CD). Związki odkryto w końcu XIX, a ich budowę ustalił niemiecki chemik **Franz Schardinger** w roku 1903 (inna nazwa cyklodekstryn to **dekstryny Schardingera**).

Związki składają się z sześciu (odmiana α -CD), siedmiu (β -CD) lub ośmiu (γ -CD) cząsteczek glukozy, ale znane są i większe pierścienie. Cyklodekstryny mają postać białego proszku podobnego do cukru pudru i dobrze rozpuszczają się w wodzie. Powodem jest duża liczba grup hydroksylowych tworzących wiązania wodorowe z molekułami wody oraz stosunkowo niewielkie rozmiary cząsteczek.

Cyklodekstryny mają kształt stożka ściętego pustego w środku, przypominający kubeczek bez dna (patrz rysunek 2). Zewnętrzna powierzchnia jest hydrofilowa, wewnątrz ma charakter hydrofobowy. Cyklodekstryny mają zdolność wiązania cząsteczek, które zmieszczą się w ich wnętrzu. Dodatkowo związki te są całkowicie nietoksycz-

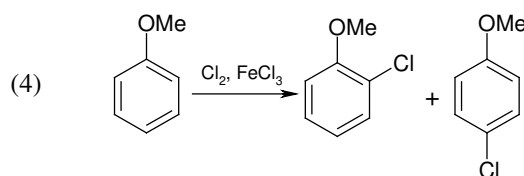


Rysunek 2. Cząsteczka alfa-cyklodekstryny: wzór, model i szkic kształtu przestrzennego molekuly.

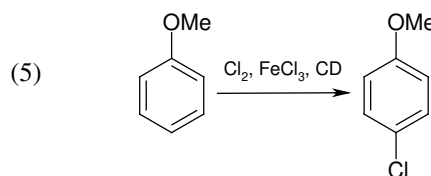
ne (możliwe jest zatem zastosowanie w medycynie i przemyśle spożywczym), a do tego można je otrzymać z taniej skrobi w prostym procesie biotechnologicznym z udziałem bakterii lub też wyodrębnionych z nich enzymów. Światowa roczna produkcja cyklodekstryn sięga tysięcy ton.

Pierwszą odkrytą własnością cyklodekstryn była aktywność katalityczna. Okazało się, że pewne reakcje z ich udziałem zachodzą w całkiem inny sposób, niż gdy w środowisku nie ma tych związków. Powodem jest tworzenie **kompleksów typu gość-gospodarz**, czyli wchodzenie cząsteczki substratu („gościa”) do wnętrza kubeczka („gospodarza”). Część molekuly znajdująca się w środku cyklodekstryny staje się niedostępna dla reagentów i przemiana może zachodzić tylko w tych miejscach, które wystają na zewnątrz.

Mechanizm działania jest analogiczny, jak w przypadku wielu enzymów, które również „maskują” fragmenty związanych cząsteczek. Przykładowo reakcja chlorowania anizolu (metoksybenzen) w zwykłych warunkach prowadzi do powstania mieszaniny izomerów *orto*- i *para*- (z niewielką przewagą izomeru *para*- ze względu na zawadę przestrzenną, którą stanowi grupa metoksylova dla przemiany w pozycji *orto*-):



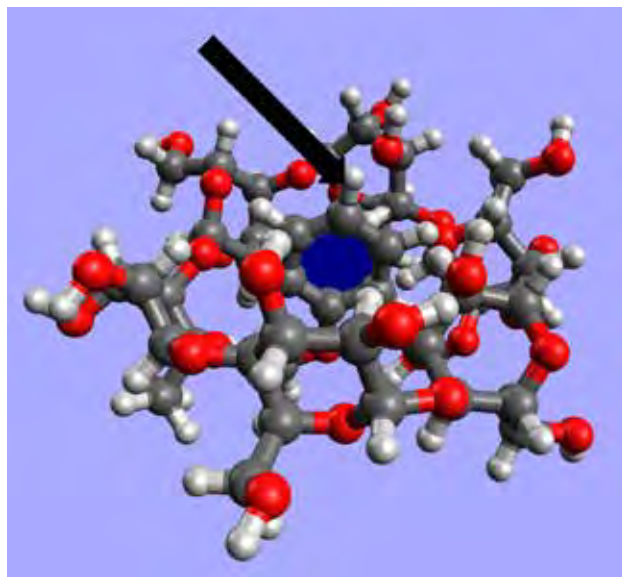
Podczas reakcji z udziałem alfa-cyklodekstryny powstaje wyłącznie izomer *para*-:



Powodem jest osłanianie przez cyklodekstrynę fragmentu cząsteczki anizolu znajdującego się w pobliżu grupy metoksylowej (patrz rysunek 3).

Dla powstawania kompleksu decydujące jest wzajemne dopasowanie rozmiarów gościa i gospodarza, np. na ogół większe cząsteczki tworzą trwalsze kompleksy z β -CD niż z α -CD. Zasady są analogiczne jak w przypadku eterów koronowych i ich pochodnych (patrz artykuł [1]). Selekttywne wiązanie cząsteczek umożliwia separację związków o podobnej budowie (w tym enancjomerów), a nawet samoorganizację molekuł. Oto wybrane przykłady (na podstawie [4], wzory związków znajdują się na rysunku 4):

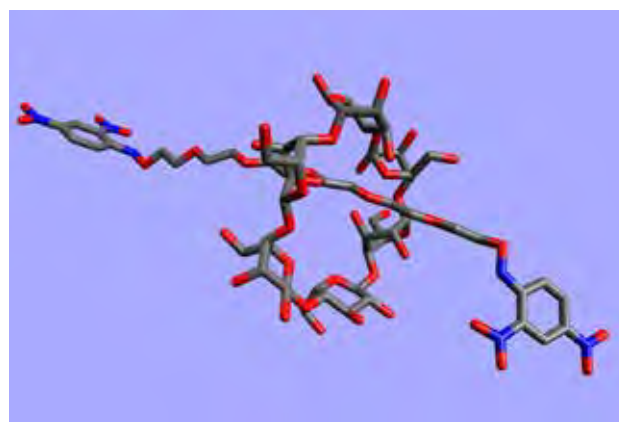
- mieszaninę 1,3- i 1,8-dimetylnaftalenów można rozdzielić chromatograficznie, jeśli wypełnienie kolumny zawiera beta-cyklodekstrynę. Kompleks z 1,8-dimetylnaftalenem jest około 100-krotnie trwalszy niż z drugim izomerem. W rezultacie eluat (roztwór wypływający z kolumny) zawiera praktycznie tylko izomer 1,3-
- alfa-cyklodekstryna umożliwia rozdzielenie izomerów optycznych α -pinenu (wewnątrz molekuly cyklodekstryny jest chiralne).



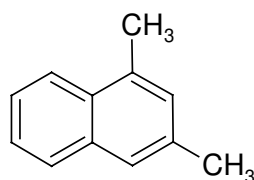
Rysunek 3. Model cząsteczki anizolu wewnątrz alfa-cyklodekstryny (pierścien benzenowy zaznaczono kolorem niebieskim, strzałka wskazuje dostępną z zewnątrz pozycję para).

- w reakcji poli(etylenoglikolo)diaminy z 2,4-dinitrofluorobenzem prowadzonej w obecności alfa-cyklodekstryny samorzutnie tworzy się rotaksan złożony z łańcucha polimeru, na który „nawleczone” są cząsteczki α -CD (jak koraliki na sznurek), a duże molekuly dinitrobenzenu pełnią rolę stoperów na końcach (patrz rysunek 5).

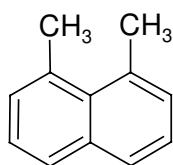
W opisanych przypadkach mamy do czynienia ze zjawiskami powszechnymi w chemii supramolekularnej: rozpoznawaniem molekularnym, rozpoznawaniem chiralnym (α -pinen) i samoorganizacją (rotaksan). Te własności cyklodekstryn powodują, że używa się ich do selektywnego wychwytywania związków ze środowiska. W ten sposób oczyszcza się substancje oraz wyodrębnia je z mieszaniny poreakcyjnej (np. przy produkcji leków).



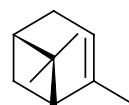
Rysunek 5. Model rotaksanu z cząsteczką alfa-cyklodekstryny.



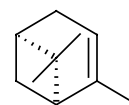
1,3-dimetylnaftalen



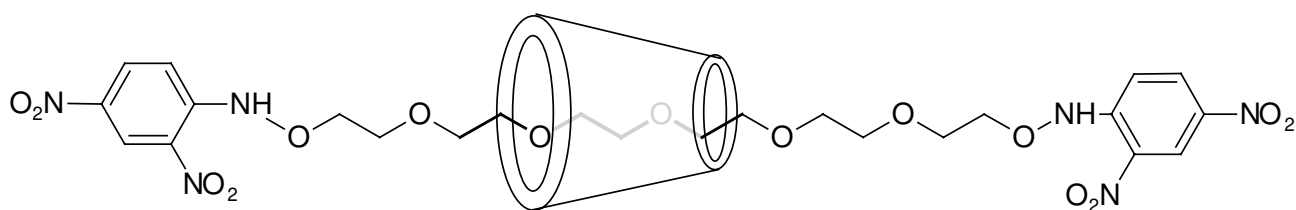
1,8-dimetylnaftalen



(-) α -pinen



(+) α -pinen



rotaksan z cyklodekstryną

Rysunek 4. Wzory związków omawianych w artykule.

estryfikację lub eteryfikację. Tak zmodyfikowane cyklodekstryny wykazują lepszą selektywność i większą odporność na hydrolizę oraz działanie światła i tlenu.

Tytuł artykułu *Cyklodekstryny – z czym to się je?* [4] nie jest wcale przerośniętą. Kompleksy cyklodekstryn są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym w celu ochrony i stabilizacji substancji wrażliwych na światło, tlen i wilgoć, a także do usuwania niepożądanych składników (np. łatwo ulegających rozkładowi w procesach technologicznych). Większość stosowanych w przetwórstwie spożywczym aromatów ma postać oleistej cieczy, a ich zmieszanie z materiałem sypkim przysparza trudności. Dzięki zamknięciu cząsteczek środków smakowych i zapachowych wewnątrz cyklodekstryny (kapsułkowanie) otrzymuje się proszek, który już łatwo zmieszać, np. z mąką. Ponadto kompleksy są znacznie trwalsze podczas obróbki termicznej niż wolne aromaty. Przykładami są wyciągi z czosnku i innych przypraw poprawiające smak pieczenia oraz aromaty dodawane do kaw i herbat.

Środki zapachowe to nie tylko żywność i napoje. Cyklodekstryny służą również do przenoszenia aromatów w odświeżaczach powietrza, perfumach czy zapachowych papierach, a w pochłaniaczach zapachów usuwają nieprzyjemne wonie. Kompleksy cyklodekstryn dodawane są do proszków do prania. Podczas prasowania i noszenia upranej odzieży następuje ich stopniowy rozkład i uwalnianie aromatu.

Zdolność do wiązania niektórych substancji została wykorzystana w celu ich eliminacji. W ten sposób pozbawia się gorzkiego smaku sok grapefruitowy i mandarynkowy (wiązane i usuwane są nariginina i limonina odpowiedzialne za goryczkę soków). Prawdą jest, że *gorzki lek najlepiej leczy*, ale za to nie najlepiej smakuje. Nie będzie jednak

nieprzyjemnych wrażeń, jeśli zostanie podany w kompleksie z cyklodekstryną (izolacja gorzkiej substancji od kubków smakowych języka). Pozostając przy zdrowotnych zastosowaniach cyklodekstryn, należy wspomnieć o wiązaniu przez nie cholesterolu. Przy ich pomocy wytwarzane są produkty o obniżonej zawartości tego związku, np. masło, mleko, sery.

Nasza cywilizacja zdecydowanie wkracza w skalę nano. Opakowania, które udało się wytworzyć, są pozbawione wielu wad ich klasycznych odpowiedników: modyfikowane dendrymery same dostarczają przesłankę w żądane miejsce, cyklodekstryny ulegają biodegradacji, oba rodzaje stopniowo dawkuje przechowaną zawartość. Musimy jednak uważać, aby nie zaśmiecić mikroskali tak, jak zrobiliśmy to z otaczającym środowiskiem.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych nr 3 w Końskich

Literatura

- [1] I. Orlińska, K. Orliński, *Niezwykła kariera eterów koronowych*, „Chemia w Szkole” nr 4 (341), 2019, s. 6-11.
- [2] P. Ostrega, *Dendrymery*, „Kurier chemiczny” nr 1 (7), 1992, s. 1-4.
- [3] M. Kubiak, *Dendrymery – fascynujące nanocząsteczki w zastosowaniu w medycynie*, CHEMIK 2014, 68, 2, 141-150. Dostęp online: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-72c5d292-2398-4fd8-835c-ca202ca05638/c/Kubiak.pdf>
- [4] H. Dodziuk, *Cyklodekstryny – z czym to się je?*, „Kurier chemiczny” nr 1 (25), 1995, s. 5-7.
- [5] A. Górska, M. Kozłowska, *Zastosowanie cyklodekstryn w przemyśle spożywczym*, „Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego” nr 2, 2008, s. 80-84. Dostęp online: http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPL6-0014-0040/PTPS_2_2008_Gorska.pdf
- [6] *Cyklodekstryny* (hasło) [w:] *Encyklopedia szkolna. Chemia*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne Spółka Akcyjna, Warszawa, 2001, s. 142-143.
- [7] H. Dodziuk, *Wstęp do chemii supramolekularnej*, wyd. 2, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2018.

Mikroplastik z herbaty ekspresowej

O narastającym problemie z kumulującymi się mikroskopijnymi drobinami plastiku słyszymy coraz częściej, pisaliśmy też o tym ostatnio na łamach „Chemii w Szkole”. Nie jest łatwo uchronić się przed nimi, nawet rezygnując z plastikowych butelek czy opakowań. Uważa się, że każdy człowiek zjada tygodniowo średnio ok. 5 g plastiku, co jest równoważne zjedzeniu jednej karty kredytowej [1]. Zanieczyszczenie mikroplastikiem mórz i oceanów powoduje, iż zawierają go także zjadane przez nas owoce morza.

Ostatnio do grupy niebezpiecznych dla zdrowia artykułów spożywczych zaczęto zaliczać herbaty ekspresowe pakowane nie jak dawniej – w torebki papierowe, ale wykonane z materiału zawierającego tworzywa sztuczne, nadające im odpowiedni kształt i zapewniający szczelność [2, 3]. Badania przeprowadzone na Uniwersytecie McGill w Montrealu [4] wykazały, że po usunięciu herbaty z takich torebek i po ich zanurzeniu w gorącej wodzie (95°C) z każdej z nich uwolniły się do niej: nylon i poli(tereftalan etylenu) (PET), w postaci ok. 11,6 mld mikrocząstek i ok. 3,1 mld nanocząstek – kilka rzędów wielkości więcej niż wynosi zawartość takich cząstek w innych napojach czy pożywieniu. Skład cząstek potwierdzono metodami spektroskopowymi.

Zbadano także wpływ tych cząstek na wykorzystywane zwykle w tym celu żywe organizmy wodne – rozwielitki (dafnie), które



co prawda przeżyły te eksperymenty, ale wykazały pewne anatomiczne i behawioralne anomalie. Trzeba przy tym podkreślić, że badania wpływu mikro- i nanoplastiku na nasze zdrowie są dopiero w początkowym stadium, ale już teraz warto zwracać uwagę na tak pozornie mało istotny szczegół, jak materiał torebek herbat ekspresowych.

- [1] <https://edition.cnn.com/2019/09/27/health/microplastics-tea-bags-study-scn-scli-intl/index.html>
- [2] <https://www.mcgill.ca/newsroom/channels/news/some-plastic-your-tea-300919>
- [3] <https://noizz.pl/ekologia/herbata-w-torebkach-uwalnia-mikroplastik-podczas-parzenia-to-przez-polipropylen/jfqn4x3>
- [4] <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.9b02540>

ENERGYLANDIA

ZORGANIZUJ SZKOLNĄ WYCIECZKĘ DO NAJLEPSZEGO PARKU ROZRYWKI W POLSCE!



Olbrzymi wybór różnorodnych atrakcji

Park Rozrywki Energylandia składa się z pięciu różnych stref tematycznych i odznacza się ogromnym wyborem dostępnych form rozrywki. Wystarczy jeden bilet, by otrzymać wstęp do kilkudziesięciu różnych atrakcji zajmujących aż 30 hektarów!

Systematycznie odbywają się tu pokazy odważnych kaskaderów i wygimnastykowanych akrobatów, edukacyjne spektakle dla najmłodszych oraz musicale. Uświadczysz także projekcje interesujących filmów, a także zabierzesz podopiecznych na edukacyjne i artystyczne warsztaty. Dzieci mogą również wybrać się do laboratorium szalonego naukowca.



Oszczędzaj!

Grupy szkolne

mogą liczyć na specjalne ceny już
od 39 zł/os. oraz posiłek GRATIS!

Nauczyciele i kierowcy płacą tylko 1 zł za bilet.
Parking dla autokarów jest bezpłatny!



Rada

Jeśli szukasz miejsca
na wycieczkę szkolną, podczas której
żaden uczeń nie będzie się nudził to

ENERGYLANDIA

idealnie się do tego nadaje.
To wszystko czeka na Twoich
podopiecznych w Zatorze, tylko
pół godziny od Krakowa!



Energylandia to synonim najwyższego BEZPIECZEŃSTWA

Energylandia cechuje się także najwyższym bezpieczeństwem. A to dlatego, że w każdym Parku Rozrywki kwestie bezpieczeństwa powinny być priorytetowe i tak właśnie jest tutaj. Każde dostępne urządzenie posiada odpowiednie atesty, a cały kompleks otrzymał międzynarodowy certyfikat ISO 9001, który otrzymują organizacje spełniające szczególne kryteria dotyczące zarządzania jakością.

Ponadto kadra pracująca w obiekcie to doświadczone osoby, które zostały rzetelnie wyszkolone. Ogromną wagę przywiązują do tego, by żadne dziecko nie wyostało się poza obiekt bez opieki dorosłej osoby.

Dzieci mogą korzystać wyłącznie z atrakcji dostosowanych do ich wieku oraz wzrostu, a w parku wodnym pracuje kilkunastu profesjonalnych ratowników, którzy bez przerwy strzegą bezpieczeństwa Gości.



Roller coastery, tropiki i ekstremalne emocje

Najmłodszy Goście z pewnością będą przesyłali, mogą spędzić czas w stworzonej specjalnie dla nich Bajkolandii. Przeżyją niesamowite przygody na roller coasterach dostosowanych do ich wieku. Dla młodzieży i dorosłych idealna będzie strefa ekstremalna, w której emocje zdrowej adrenaliny i radości naprzemiennie się ze sobą mieszają. Mieści się tu największy w Europie Mega Coaster – Hyperion, a także najszybszy na świecie wodny Roller Coaster Speed! Dla spragnionych tropikalnych doznań, doskonale sprawdzą się strefy Tropical Fun i Water Park. Ogromny obszar z najróżniejszymi basenami i kilkunastoma zjeżdżalniami. W upalne dni odkryty park wodny zapewni przyjemnie ochłodzenie.

Błyskotliwa reakcja zegarowa

Kinetyka chemiczna jest działem chemii fizycznej zajmującym się badaniem przebiegu reakcji chemicznych w czasie. Przedmiotem zainteresowania kinetyki są więc takie aspekty związane z zachodzeniem procesów chemicznych, jak ich szybkość, wpływ różnorodnych czynników, a także w ogólności sam przebieg reakcji.

Marek Ples

Aby poznać kinetykę danej reakcji chemicznej, musimy zbadać zależności łączące szybkość powstawania produktów (lub ubywania substratów) z takimi czynnikami jak np. początkowe stężenia substratów, ciśnienie, temperatura, wykorzystany rozpuszczalnik, rodzaj i koncentracja katalizatora.

Określenie postaci równania kinetycznego reakcji chemicznej i wyznaczenie wchodzących w jego skład współczynników może być pomocne w poznaniu mechanizmu tej reakcji.

O ile głębsze rozważania na temat kinetyki chemicznej leżą poza programem szkolnym, to możemy jednak wykonać pewne doświadczenia w zakresie interesujących z tego punktu widzenia tzw. reakcji zegarowych, nazywanych też często zegarami chemicznymi. Są to reakcje, w których obserwowany efekt jest odsunięty w czasie (w przypadku odpowiedniego przygotowania opóźnienie można dosyć dokładnie określić) od momentu uruchomienia układu reakcyjnego, np. przez zmieszanie roztworów reagentów.

Dosyć znaną tego typu reakcją jest reakcja Landolta, w której bezbarwny początkowo roztwór po pewnym czasie zmienia nagle kolor na ciemnognatowy, prawie czarny, spowodowany powstaniem kompleksu jodu ze skrobią. Proste reakcje tego typu, choćby tzw. apteczną reakcją zegarową (z wykorzystaniem łatwo dostępnych, tanich i nietoksycznych surowców) można z łatwością przeprowadzić na zajęciach szkolnych – czy to w czasie lekcji, czy na kole przedmiotowym [1]. Specyficzny przykład jednej z reakcji zegarowych stanowił temat jednego z zadań przygotowanych dla uczestników 50. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (Bratysława – Praga, 19-29.07.2018). W niniejszym artykule chciałbym przedstawić sprawdzoną w praktyce wersję tego doświadczenia, która została zastosowana do warunków szkolnej pracowni chemicznej.

Doświadczenie

W opisywanym doświadczeniu wykorzystałem następujące substancje:

- L-cysteina, w postaci monohydratu chlorowodoru $C_3H_7NO_2S \cdot HCl \cdot H_2O$,
- luminol (hydrazyd kwasu 3-aminofталowego) $C_8H_7N_3O_2$,
- siarczan(VI) miedzi(II), w postaci pentahydratu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,

- wodorotlenek potasu KOH, ewentualnie wodorotlenek sodu NaOH,
- nadtlenuk wodoru H_2O_2 (o stężeniu 3%).

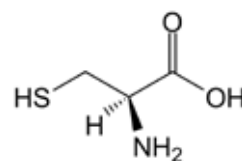
Cysteina jest organicznym związkiem chemicznym z grupy kodowanych w materiale genetycznym aminokwasów endogennych, budujących białka wchodzące w skład naszego organizmu. Aminokwasy są grupą związków organicznych zawierających w swoich cząsteczkach zasadową grupę aminową oraz kwasową grupę karboksylową $-COOH$ lub – mówiąc bardziej ogólnie – dowolną grupę kwasową [2].

Cysteina wchodzi w skład wielu białek. Wraz z homocysteiną $C_4H_9NO_2S$ i metioniną $C_5H_{11}NO_2S$ należy do grupy aminokwasów siarkowych, to znaczy zawierających w swojej cząsteczce atom lub atomy siarki [3].

W budowie cząsteczki cysteiny występuje grupa tiolowa $-SH$. Z powodu obecności tej grupy przy trzecim atomie węgla centrum stereogeniczne cząsteczki przyjmuje konfigurację R dla naturalnie występującego izomeru szeregu L, czyli L-cysteiny. Pozostałe aminokwasy występujące naturalnie w białkach posiadają konfigurację S. Cysteina jest więc jedynym spośród naturalnych L-aminokwasów białkowych o odmienniej budowie cząsteczki, przynajmniej w tym aspekcie.

W warunkach normalnych zarówno wolna cysteina, jak i wykorzystany w doświadczeniu chlorowodorek jest białym krystalicznym ciałem stałym (Fot. 1).

Wzór strukturalny L-cysteiny przedstawia rys. 1.



Rys. 1 – Struktura cząsteczki L-cysteiny

Luminol jest organicznym związkiem heterocyklicznym, posiadającym dwa atomy azotu w obrębie pierścienia. Utleniany w odpowiednich warunkach wykazuje zdolność do chemiluminescencji, tzn. emisji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego kosztem energii chemicznej [4]. Luminol występuje w postaci proszku barwy żółtej do brązowej (Fot. 2).

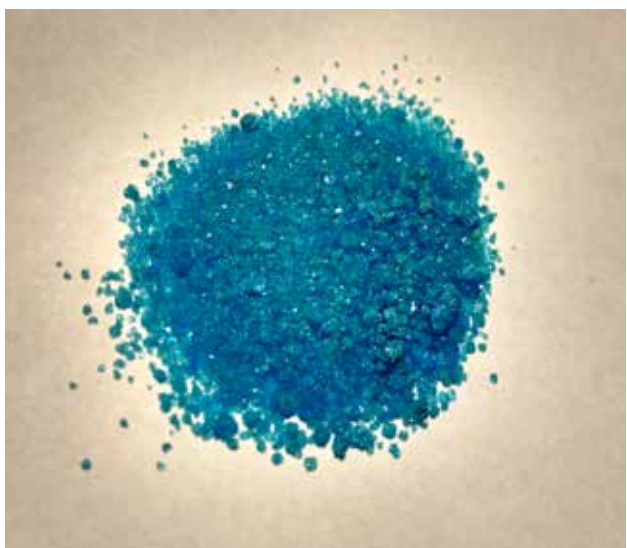
Chemiluminescencja luminolu w środowisku wodnym wymaga odpowiedniego katalizatora. Jego rolę mogą pełnić dwudodatnie kationy miedzi Cu^{2+} , których donorem w doświadczeniu jest pentahydrat siarczanu(VI)



Fot. 1 – Monohydrat chlorowodoru L-cysteiny



Fot. 2 – Luminol



Fot. 3 – Kryształy uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II)

miedzi(II), nazywany dawniej wiotriolem miedzi lub si-nym kamieniem. Związek ten tworzy niebieskie kryształy (Fot. 3). W naturze wspomniana sól występuje w postaci minerału chalkantytu.

Wykorzystanie wodorotlenku potasu lub sodu ma za zadanie wytworzyć zasadowe środowisko, konieczne w przypadku reakcji chemiluminescencji luminolu, a nadtlenek wodoru stanowi utleniacz (można tutaj wykorzystać ap-teczną wodę utlenioną).

Należy pamiętać, że chociaż L-cysteina jest substancją, bez której trudno wyobrazić sobie życie, to należy z nią postępować ostrożnie, jak z każdą – nawet niezbyt szkodliwą – substancją chemiczną. Może mieć ona działanie drażniące, a ekspozycja przekraczająca poziom naturalny może powodować negatywne skutki zdrowotne. Toksyczność luminolu nie została dokładnie zbadana, wykazuje on jednak działanie drażniące na nasz organizm i jest podejrzewany o właściwości rakotwórcze. Siarczan(VI) miedzi(II) również jest toksyczny i należy unikać bezpośredniego kontaktu tej substancji z naszym organizmem.

Nie można też zapominać, że wodne roztwory wodorotlenków potasu oraz sodu są silnie żrące i mogą powodować poważne uszkodzenia ciała – szczególnie trzeba chronić oczy. Nadtlenek wodoru o stężeniu 3% nie wykazuje silnego działania żrącego, ale jego bardziej stężone roztwory w kontakcie ze skórą lub innymi tkankami mogą powodować bolesne i trudno gojące się zmiany martwicze. Eksperymentując nie zapominajmy więc o niebezpieczeństwach wynikających z niedbałego podejścia lub pośpiechu i zawsze stosujemy odpowiednie środki ochrony osobistej.

Przystępując do przeprowadzenia doświadczenia musimy sporządzić trzy roztwory podstawowe według przepisu, stosując we wszystkich przypadkach wyłącznie wodę destylowaną:

- A – 0,8 g jednowodnego chlorowodoru L-cysteiny w 50 cm³ wody,
- B – 5 g wodorotlenku potasu (lub odpowiednia ilość wodorotlenku sodu), a następnie 0,2 g luminolu w 100 cm³ wody,
- C – 0,3 g pięciowodnego siarczanu(VI) miedzi(II) w 100 cm³ wody, następnie pobrać 10 cm³ tego roztworu i rozcieńczyć do objętości 100 cm³ [5].

Roztwory najlepiej sporządzać bezpośrednio przed przeprowadzeniem doświadczenia, ponieważ w szczególności roztwór A jest nietrwały. W mniejszym stopniu dotyczy to także roztworu B.

W przypadku roztworu B dosyć ważne jest, aby w podanej objętości wody rozpuścić najpierw podaną ilość wodorotlenku, a dopiero potem dodać luminol. Jest tak dlatego, że chemiluminofor bardzo opornie rozpuszcza się w czystej wodzie, a dużo lepiej w roztworze o odczynie zasadowym.

Pozornie skomplikowane przygotowanie roztworu C jest spowodowane tym, że wymagane stężenie soli miedzi jest rzędu jednej dziesięciotysięcznej części mola na decymetr sześcienny. Sporządzając roztwór bezpośrednio musielibyśmy dysponować bardzo dokładną wagą.

Odpowiednio go rozcieńczając zmniejszamy wprawdzie dokładność przygotowania, ale możliwe staje się odważenie potrzebnej ilości substancji na łatwiej dostępnych i mniej dokładnych wagach.

Mając gotowe roztwory podstawowe możemy przystąpić do przeprowadzenia doświadczenia, sporządzając w dwóch naczyniach roztwory:

- **r-r 1** – 1 cm³ roztworu A zmieszać z 5 cm³ roztworu B,
- **r-r 2** – do 10 cm³ roztworu C dodać 2 cm³ wody i 12-15 kropli nadtlenu wodoru 3%.

Powstałe w ten sposób roztwory są bezbarwne (Fot. 4).

Po zmieszaniu obu cieczy roztwór przyjmuje barwę brązową (Fot. 5). Przez cały czas doświadczenia przydatne

jest intensywne mieszanie, np. za pomocą mieszadła magnetycznego.

Mieszając roztwór mamy wrażenie, że nic szczególnego się nie dzieje. Dopiero potem, po pewnym czasie (zwykle po upływie kilkunastu-kilkudziesięciu sekund), ciecz nagle zmienia barwę. Możemy przy tym zauważyć czasem mniejsze lub większe pienienie się (szczególnie w wypadku dodania większej ilości nadtlenu wodoru) i chwilowe wystąpienie barwy niebieskawej (Fot. 6).

Po reakcji zawartość naczynia przyjmuje odmienną, nieco jaśniejszą niż początkowo, barwę (Fot. 7).

Obserwacje przekonują nas, że mamy do czynienia z reakcją zegarową, ponieważ początkowo nie obserwujemy



Fot. 4 – Roztwór 1



Fot. 6 – Moment zmiany barwy



Fot. 5 – Po zmieszaniu obu roztworów



Fot. 7 – Po reakcji



Nanocząstki srebra pozyskiwane z herbat – jeszcze jedno oblicze popularnego napoju

Odkąd pamiętam, jestem ogromną miłośniczką wszelkiego rodzaju herbat i kaw. Nic więc dziwnego, że w ramach zarówno pracy inżynierskiej, jak i magisterskiej zajęłam się tymi używkami od strony naukowej – chemicznej. Jestem technologiem chemicznym i w swojej pracy dążyłam do uzyskania nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej przy użyciu naturalnych surowców jako reduktorów. Dlaczego właściwie nanocząstki?

Anna Maria Tryba

A zatem po kolei.

Dziedzina technologii zajmująca się m.in. nanocząstkami to nanotechnologia. Istotą tej dziedziny jest zdolność do manipulowania pojedynczymi atomami, z zaznaczeniem, że otrzymane struktury charakteryzuje nowy układ molekularny i odmienne właściwości. W celu lepszego zobrazowania wielkości nanometrycznych, można zauważyć, że jeden nm to jedna tysięczna długości bakterii lub 10 atomów węgla ustawionych w jednym szeregu. Dla porównania ludzki włos ma szerokość ok. 80 000 nm. Przedrostek „nano” wywodzi się z języka greckiego od słowa „nanos”, które w wolnym tłumaczeniu oznacza „karzeł”.

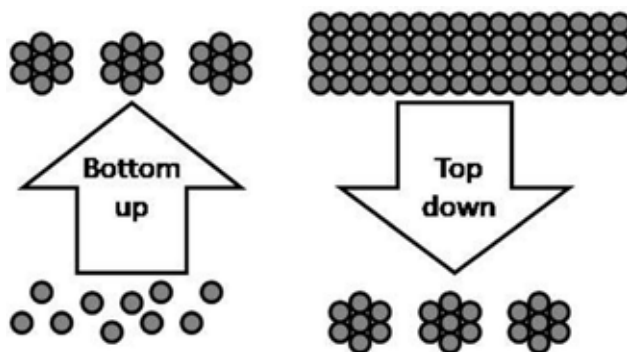
Główną zaletą nanocząstek jest wysoki stosunek ich powierzchni do objętości, co powoduje wzrost ich efektywności katalitycznej, a ogólniej – aktywności chemicznej, ze względu na specyficzne właściwości energetyczne cząstek o małych rozmiarach. Silnie rozwinięta powierzchnia właściwa wpływa m. in. także na właściwości absorpcyjne i przeciwbakteryjne. Im mniejsze są bowiem nanocząstki, tym biobójczość roztworu z ich zawiesiną uważana jest za lepszą. Obecnie największą uwagę poświęca się nanocząstkom metali szlachetnych, głównie nanocząstkom złota i srebra ze względu na ich właściwości bakteriobójcze i przeciwrzybicze.

Istnieje bardzo wiele metod otrzymywania nanocząstek. Można je podzielić na dwie główne grupy, określane w ję-

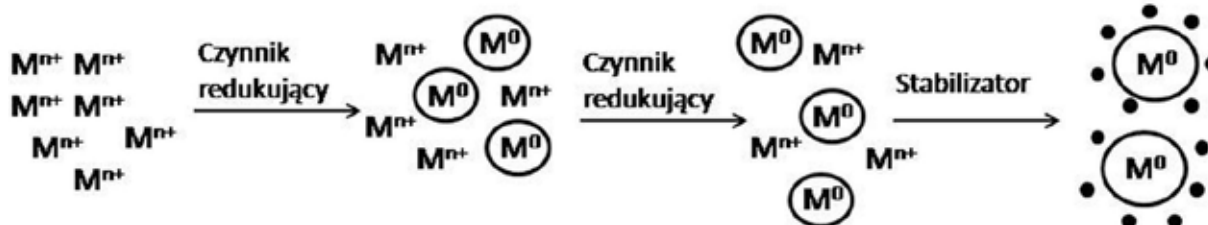
zyku angielskim jako *bottom up* i *top down*. Jak widać na schematycznym rysunku 1, metoda *bottom up* polega na budowaniu struktury nanometrycznej z pojedynczych atomów lub cząstek, natomiast *top down* skupia się na rozdrobnieniu struktury mikrometrycznej do skali nanometrycznej.

Wśród metod *bottom up* jednym z najpopularniejszych sposobów otrzymywania nanocząstek jest redukcja chemiczna i tej metody używałam syntetyzując nanocząstki srebra w moich badaniach. Metoda ta opiera się na redukcji jonów M^{n+} do M^0 (M to symbol metalu, a n to jego stopień utlenienia). Składają się na nią trzy etapy (Rys. 2).

W pierwszym etapie, za pomocą odpowiedniego reduktora (w naszym przypadku jest nim herbata), zostają utworzone wolne atomy metalu. W tym etapie elektrony



Rys. 1. Schematy ilustrujące otrzymywanie nanocząstek metodami: *bottom up* i *top down*.



Rys. 2. Schematyczny przebieg etapów składających się na otrzymywanie nanocząstek metodą redukcji chemicznej.

pochodzące od reduktora przekazywane są jonom metalu, w wyniku czego dochodzi do ich redukcji. Drugi etap to nukleacja – powstałe atomy metalu zderzają się ze sobą, tworząc stabilne jądra, na powierzchni których zachodzi dalsza redukcja jonów metalu aż do momentu zużycia wszystkich jonów. Ostatni etap to stabilizacja nanocząstek poprzez dodanie środków zapobiegających aglomeracji.

Typowymi źródłami jonów metalu stosowanymi w otrzymywaniu nanocząstek są oczywiście ich sole. Do pozyskiwania nanocząstek srebra wykorzystuje się głównie: $AgNO_3$, $AgBF_4$ oraz $AgClO_4$. Najczęściej stosowanym stabilizatorem jest PVP (poli-[1-(2-okso-1-pirolidynylo)etylen]). Polimer ten pokrywa powierzchnię nanocząstek, w wyniku czego zapobiega ich skupianiu i powstawaniu większych (zbyt dużych, wykraczających poza skalę nano) aglomeratów.

Morfologię nanocząstek oraz ich stabilność można kontrolować poprzez odpowiedni dobór parametrów syntezy, takich jak: stężenie soli metalu, stężenie stabilizatora i stosunek molowy reduktora i soli metalu. Przykładowo, poprzez zwiększenie stosunku molowego soli do reduktora można wpłynąć na powstanie dużej liczby jąder (aglomeratów atomów metalu) i w efekcie uzyskać małe, monodispersyjne nanocząstki metalu. Możliwe jest także zahamowanie nukleacji poprzez zmniejszenie tego stosunku, co powoduje powstanie większych nanocząstek o różnych rozmiarach.

Zostało udowodnione to, czego można było oczekiwać, że zbyt mały stosunek ilości stabilizatora (PVP) do ilości $AgNO_3$ jest przyczyną zlepiania się nanocząstek srebra wskutek niedostatecznego stopnia pokrycia nanocząstek przez cząsteczki stabilizatora. Metoda redukcji jonów metalu zawdzięcza swoją popularność stosunkowo dużej wydajności i łagodnym warunkom przebiegu. Stosowana dziś zatem najczęściej metoda redukcji chemicznej służy otrzymywaniu nanocząstek metalicznych o wysokiej stabilności, dużej czystości chemicznej i pożądanym rozmiarach.

W konwencjonalnych metodach otrzymywania nanocząstek jako reduktory stosuje się często substancje niebezpieczne dla środowiska, takie jak formaldehyd lub borowodorek sodu. W ostatnich latach można jednak zaobserwować wzrost popularności biochemicznych i biologicznych sposobów otrzymywania nanocząstek metalu.

Oczywistą zaletą tych metod jest całkowite wyeliminowanie lub przynajmniej zminimalizowanie wytwarzanych odpadów oraz wdrożenie zrównoważonych procesów poprzez przyjęcie dwunastu podstawowych zasad zielonej

chemii. W celu redukcji jonów metalu wykorzystywane są wtedy naturalne ekstrakty roślinne, olejki eteryczne, grzyby lub bakterie. Ponadto naturalne ekstrakty są często również efektywnymi stabilizatorami, dzięki czemu zostaje zmniejszone zużycie substancji poprzez stosowanie związków o właściwościach jednocześnie stabilizujących i redukujących. Ulegają one także łatwo biodegradacji.

Dlaczego herbata?

Tak jak pisałam na wstępie, herbatą zainteresowałam się szczególnie najpierw ze względu na jej walory smakowe i zapachowe, a później (ze względu na studia) postanowiłam zgłębić ten temat od strony chemicznej i potencjalnego szerszego zastosowania herbat, np. w medycynie.

W różnych rejonach kuli ziemskiej popularnością cieszą się odmienne rodzaje herbaty: czarna, czerwona, zielona, żółta oraz biała, ale wszystkie są produkowane z tej samej rośliny, która jest zielonym krzewem lub drzewem z rodziny *Theaceae*, gatunku *Camellia*. Poszczególne gatunki herbat różnią się między sobą aromatem, smakiem, zapachem oraz zawartością związków bioaktywnych. Wszystkie te różnice uzależnione są od odmiany, warunków wzrostu, tj. klimatu i warunków glebowych oraz od procesu technologicznego.

Proces przerobu jest związany z ochroną lub utlenieniem polifenoli herbaty przez katalizujące enzymy. Herbaty zielone nie podlegają w ogóle procesowi fermentacji. Otrzymane są poprzez wysuszenie świeżych liści herbacianych, poddanych po procesie wędnięcia podgrzaniu w parze wodnej, która unieczynnia i niszczy zawarte w liściach enzymy odpowiedzialne za oksydację katechin.

Podczas produkcji herbaty czerwonej i czarnej świeże liście pozostawia się do wędnięcia w specjalnych obrotowych bębnoch, aż ich wilgotność zredukowana zostanie do 55–65% pierwotnej masy. Następnie liście są poddawane skręcaniu i rozdrabnianiu, co inicjuje fermentację (utlenianie) polifenoli herbaty. Herbata czerwona jest suszona przed skręceniem liści w celu zakończenia procesu utleniania polifenoli, stąd herbaty czerwone zalicza się do herbat półfermentowanych. Użyta w badaniach odmiana to postarzana pu-erh (która przeszła ponowny powolny proces fermentacji i utleniania).

Wszystkie gatunki herbaty pu-erh powstają z herbaty zielonej *maocha* gatunku *Camellia Sinensis* rosnącej w górach chińskiej prowincji Yunnan. Jest to tzw. „surowa” zielona herbata, która następnie zostaje poddana procesowi

fermentacji mikrobiologicznej. Liście herbaty są zbierane i rolowane, a następnie przez rok dojrzewają, w którym to czasie dochodzi do procesu fermentacji i utleniania. Efektem tego procesu jest ciemna herbata o ziemistym smaku i aromacie. Podczas fermentacji mikrobiologicznej herbata ta nabiera niektórych ze swoich właściwości prozdrowotnych (prawdopodobnie dzięki niektórym bakteriom, które zanieczyszczają tę herbatę w trakcie fermentacji).

W trakcie procesu produkcji herbaty czarnej przeprowadza się natomiast całkowity proces fermentacji rozkruszonych, suszonych liści. Proces ten jest efektem utleniania prostych fenoli do większych kompleksów, które w 40-50% ulegają utlenieniu. Herbata użyta w badaniach otrzymana została w wyniku czterech procesów – wędnięcia, skręcania, fermentacji i suszenia. Odmiana ta – *Souchong* charakteryzuje się dużymi liśćmi herbacianymi, zbieranymi z reguły z dolnej części krzewu. *Souchong* oznacza tu nazwę gatunku herbaty, która podlegała fermentacji, dopóki nie osiągnęła wyrażenia czarnego koloru. Jest to nazwa rodzaju liścia (czwarty, licząc od zwiniętego pączka) na krzewie herbacianym, który wykorzystuje się w produkcji tej herbaty.

Kolejnym, odrębnym rodzajem herbaty, aczkolwiek w kilku przypadkach mającym podobne właściwości co herbata zielona, jest *Yerba Mate* pochodząca z Ameryki Południowej. Głównym powodem jej rosnącej popularności, także w Polsce, jest jej działanie pobudzające, zawdzięczane zawartej w niej m.in. kofeinie. *Yerba Mate* nazywana jest herbatą paragwajską, misyjną lub jezuitów. Otrzymywana jest z wysuszonych oraz wyprażonych, pokruszonych liści wraz z łodyżkami ostrokrzewu paragwajskiego. Można go znaleźć w Paragwaju, Urugwaju, północnej Argentynie i południowej Brazylii. Jest to wiecznie zielone drzewo osiągające 18 m wysokości, o jajowatych liściach. Indianie Guarani jako pierwsi zaczęli stosować i doceniać właściwości Yerby. Natomiast jezuicy misjonarze około 1670 roku jako pierwsi zaczęli uprawę ostrokrzewu paragwajskiego.

Swoją nazwę *Yerba Mate* zawdzięcza pochodzeniu z dwóch języków – hiszpańskiego i keczua. W wolnym tłumaczeniu oznacza „zióło z tykwy”. Odmiana brazylijska użyta w badaniach to zielona, nieprzetworzona *Yerba Mate*. Składa się w 95% z zielonych listków górnej partii krzewów *Ilex Paraguariensis* i 5% drobnych łodyżek, a suszona jest wyłącznie suchym powietrzem bez użycia dymu, przez co jest praktycznie pozbawiona pyłu. W smaku jest łagodniejsza w porównaniu z klasycznymi gatunkami argentyńskimi i paragwajskimi. W zależności od pory zbioru susz mate green ma zmienny kolor – pozyskiwany ze zbiorów podczas pory deszczowej ma intensywny kolor, a pozyskiwany ze zbiorów podczas pory suchej bardziej wyblakły. Susz użyty w badaniach był pozyskiwany w trakcie trwania pory suchej.

Jak już wspomniałam wcześniej, we wszystkich herbatach największą i jedną z najważniejszych grup związków stanowią polifenole. Należą do nich flawanole, zwane katechinami (katechina, gallokathechina i ich formy epime-

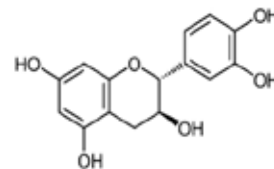
ryczne), flawonole (kwercetyna, kemferol, rutyna), kwasy fenolowe (galusowy, kawowy, chlorogenowy, ferulowy), taniny, inaczej zwane garbnikami – są one estrami fenolokwasów z katechinami oraz glikozydy, będące połączeniami tych ostatnich z cukrami.

Następne grupy tworzą: ksantyny (kofeina, teofilina, teobromina), pektyny, związki białkowe (gluteliny, albuminy, enzymy i aminokwas teanina), składniki soli mineralnych (mangan, fluorki, glin, wapń, cynk, sód, potas), witaminy (z grupy B oraz A, K i C), barwniki (chlorofil, ksantofil, karoten, tearubiginy, teaflawiny) i olejki eteryczne. Zawartość związków fenolowych, głównych substancji odpowiedzialnych za właściwości przeciwutleniające herbaty, może sięgać nawet 36% suchej masy liści. W herbacie zielonej występują głównie katechiny, natomiast w herbacie czarnej dominują przede wszystkim teaflawiny i tearubiginy powstające w procesie fermentacji liści herbacianych.

W ostatnich latach stale wzrasta zainteresowanie badaczy korzystnym wpływem herbaty na organizm człowieka. Badania od lat dowodzą, że regularne picie naparu herbacianego może stanowić czynnik profilaktyczny chroniący organizm przed rozwojem chorób nowotworowych, sercowo-naczyniowych i neurodegradacyjnych. Stwierdzono nawet, że składnikiem herbaty odpowiedzialnym za jej prozdrowotne właściwości są właśnie głównie związki polifenolowe, wykazujące działanie antyoksydacyjne.

Przykładowy skład liścia herbaty:

- 36% polifenoli
- 25% węglowodanów
- 15% białek
- 6,5% ligniny
- 5% związków popiołowych
- 4% aminokwasów
- 2% tłuszczów
- 0,5% chlorofilu
- 1,5% kwasów organicznych



Rys. 3. Wzór strukturalny katechiny – jednego z głównych polifenoli zawartych w herbatach.

Herbata jako układ stabilizująco-redukujący

I to właśnie ogromna zawartość polifenoli w herbatach sprawiła, że postanowiłam zbadać możliwości zastosowania ich jako układów stabilizująco-redukujących nanocząstki metali.

Do syntezy posłużyły mi: AgNO_3 , napary z wymienionych wyżej herbat oraz woda destylowana. Przygotowywałam roztwory o stężeniu 250 ppm, co oznacza, że potrzebowałam do tego zaledwie 0,0169 g soli AgNO_3 rozpuszczonej w odpowiedniej ilości wody destylowanej, tak, aby na końcu, po dodaniu różnych ilości naparu herbacianego, otrzymać zawsze 50 ml roztworu.

Już od samego początku przebiegu syntezy można było zauważyć zmianę zabarwienia roztworu. W momencie jej rozpoczęcia roztwór był typowej barwy brunatno-herbacianej (odcień zależy od użytej herbaty), natomiast z czasem, kiedy zaczynały się tworzyć nanocząstki srebra, roztwór przybierał barwę coraz bardziej brunatno-zielonkawą.

Jest to kolor charakterystyczny dla zawiesiny nanocząstek srebra. Intensywne barwy zawiesin każdego rodzaju nanocząstek, nie tylko srebra, są dla nich charakterystyczne. Podstawową techniką, która posłużyła mi do śledzenia tworzących się nanocząstek była spektroskopia w zakresie światła widzialnego i ultrafioletowego, czyli metoda UV-Vis.

Nanocząstki srebra cechujące się barwą wykazują zatem zdolność absorpcji promieniowania widzialnego, co jest efektem istnienia plazmonu powierzchniowego. Dzięki temu istnienie nanocząstek możemy wykazać rejestrując widmo UV-Vis, które przyjmuje postać charakterystycznego pików w zakresie długości fali 400–450 nm, z maksimum absorpcji, które dla nanosrebra znajduje się w zakresie 350–420 nm.

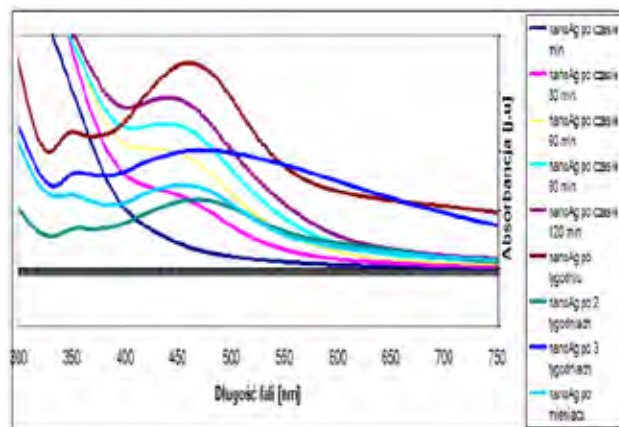
Rejestrując kolejne widma, można badać stabilność otrzymanych nanocząstek w czasie, a także obserwować zmiany stopnia ich agregacji. Pokazują to przykładowe widma dla nanocząstek Ag otrzymanych w środowisku Yerba Mate (rys. 4). Podobne, choć oczywiście nieidentyczne kształty mają widma zarejestrowane po syntezie nanocząstek Ag w środowisku czerwonej (rys. 5) i czarnej herbaty. Z kolei widma na rys. 6 pokazują zmiany charakterystyki nanocząstek Ag otrzymanych w środowisku czerwonej herbaty o różnych temperaturach.

Obserwowane w tych widmach przesunięcia maksimum pików sugerują zmiany stopnia agregacji atomów w nanocząstki, a nawet do większych konglomeratów. Zależności od czasu pokazały, że synteza nanocząstek przebiegała najszybciej w dniu syntezy, czyli po około 90, 120 minutach do maksymalnie tygodnia od jej rozpoczęcia, po czym stabilność nanocząstek ewidentnie spadała.

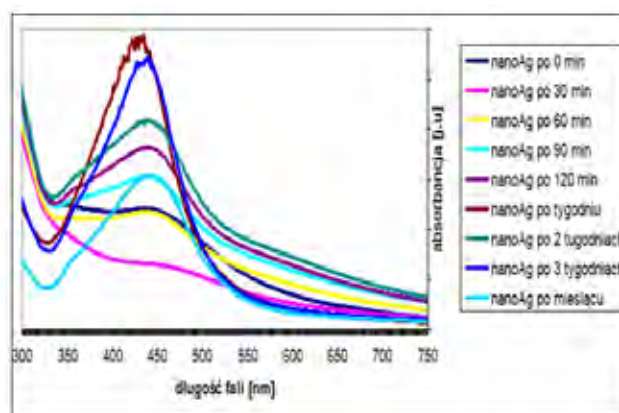
Doświadczenia wykazały także, że przy użyciu herbaty czerwonej nanocząstki srebra tworzyły się najbardziej efektywnie, co oznaczało powstawanie małych cząstek nieulegających agregacji. Świadczy o tym najwyższy i najbardziej strzeżony (innymi słowy: najmniej rozmyty) ich pik absorpcyjny (por. rys. 4 i 5). Moje badania wykazały dalej, że optymalne warunki syntezy tych nanocząstek to temperatura wyższa od 30°C, natomiast poniżej 8°C ich synteza przebiegała w minimalnym stopniu.

O ile spektroskopia UV-Vis pozwala wstępnie ocenić jakość otrzymanych nanocząstek, to znacznie więcej szczegółowych informacji – określenie rozkładu ich wielkości (dyspersyjności) wymaga bardziej wyrafinowanej techniki. Jest nią metoda dynamicznego rozproszenia światła DLS (*Dynamic Light Scattering*), zwana też korelacyjną spektroskopią fotonów (*Photon Correlation Spectroscopy*, PCS). Wykorzystuje ona analizę fluktuacji rozpraszającego światła laserowego, jakim oświetlane są cząstki w czasie.

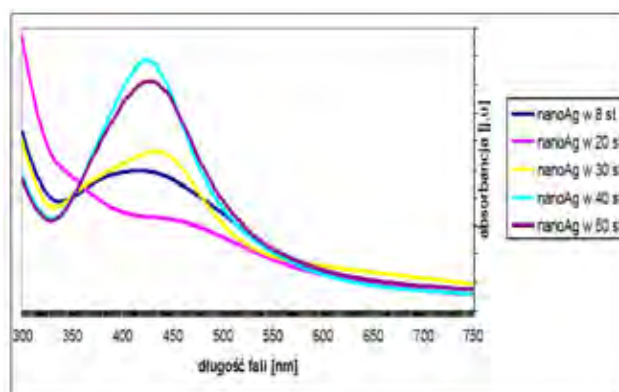
Cząstki znajdujące się w roztworze są w ciągłym ruchu na skutek tzw. ruchów Browna. Ruchy te to przypadkowe ruchy małych cząstek wywołane poprzez bombardowanie ich cząsteczkami cieczy. Technika tę wykorzystałam do pomiaru rozkładu wielkości cząstek nanosrebra uzyskanych przy użyciu czerwonej herbaty w temperaturze 30°C. Na podstawie uzyskanego histogramu (rys. 7) można zauważyć, że nanocząstki charakteryzują się praktycznie monodispersyjnością (niewielkim rozrzutem rozmiarów), a średnia wielkość cząstek mieściła się w granicach 100 nm.



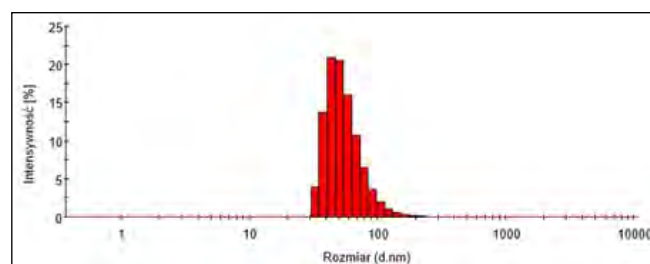
Rys. 4. Widma UV-Vis zawiesiny nanocząstek Ag otrzymanej w środowisku Yerba Mate w temperaturze pokojowej - w zależności od czasu.



Rys. 5. Widma UV-Vis zawiesiny nanocząstek Ag, otrzymanej w środowisku czerwonej herbaty w temperaturze pokojowej – w zależności od czasu.



Rys. 6. Widma UV-Vis zawiesiny nanocząstek Ag, otrzymanej w środowisku czerwonej herbaty – w różnych temperaturach.



Rys. 7. Wykres przedstawiający rozkład wielkości cząstek Ag uzyskany metodą DLS.

Badania nanocząstek metodami mikroskopii elektronowej

Badania nanocząstek można prowadzić też metodami mikroskopii elektronowej. Za pomocą pomiaru przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) możliwe jest badanie powierzchni próbek przewodzących prąd elektryczny.

Zdjęcia wykonane tą metodą dają informację o topografii oraz morfologii badanej próbki. Można z nich odczytać kształt, wielkość i rozmieszczenie cząstek, które tworzą daną powierzchnię. Obiekty widoczne w SEM mogą mieć rozmiary rzędu kilku nanometrów. Obraz badanego obiektu powstaje w wyniku oddziaływania wiązki elektronów z obiektem badania. Produkty tych oddziaływań (m.in. elektrony odbite i wtórne) są wykrywane i zliczane przez różne detektory.

Informacja jaką uzyskamy, zależy od zastosowanego detektora. Moje badania dla nanocząstek uzyskanych podczas syntezy z zastosowaniem czerwonej herbaty w 30°C, zilustrowane zdjęciem na rys. 8, pokazują, że licznie wytworzone nanocząstki Ag mają w tym przypadku podobne rozmiary (ok. 12,2 nm), są kuliste i stosunkowo równomiernie rozproszone w preparacie, nie ulegają przy tym agregacji ani asocjacji.

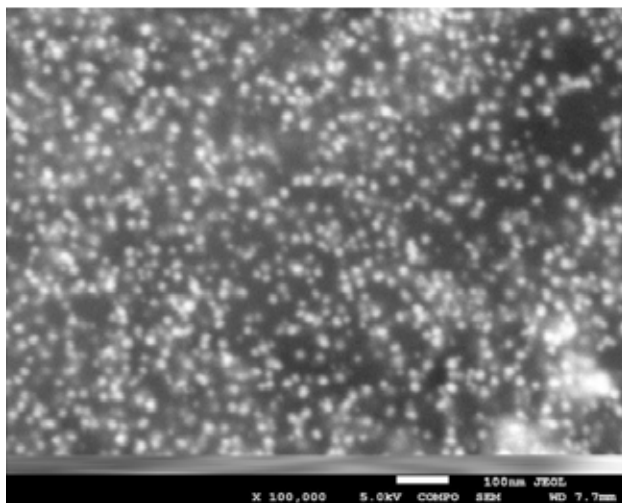
Należy jednak zauważyć, że nanocząstki widoczne na zdjęciach mikroskopowych to cząstki najmniejsze jakie udało się uzyskać, najbardziej reprezentatywne dla próbki. Histogram DLS pokazuje znacznie większy średni rozmiar cząstek. Może to wynikać z rodzaju pobranego materiału

do badań, a także od tego czy próbka była przed pomiarem zmieszana. Większe, a zarazem cięższe nanocząstki opadają na dno, a materiał do badań mógł być pobrany z górnej warstwy układu..

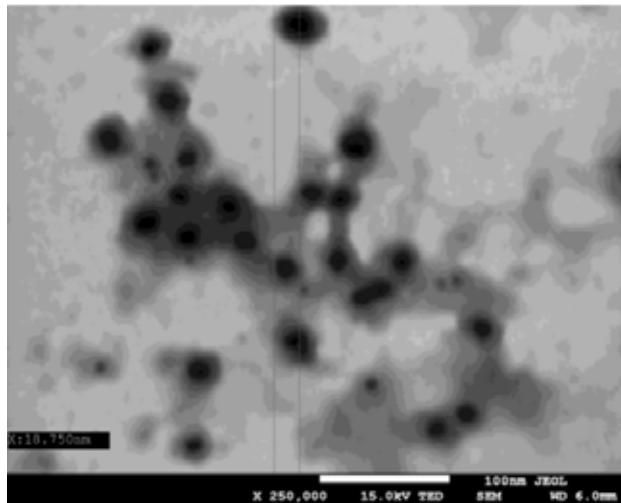
Z kolei działanie transmisyjnego mikroskopu elektronowego (ang. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) jest zbliżone do działania mikroskopu świetlnego, jednakże w TEM próbka oświetlana jest wiązką elektronów o krótszej długości fali, co sprawia, że zdolność rozdzielcza mikroskopu jest większa. Źródłem elektronów jest katoda, z której emitowane elektrony są przyspieszane dzięki różnicy potencjałów między katodą i anodą.

W wyniku oddziaływania z materiałem część elektronów przenika przez materiał i jest wykorzystywana przez system kolejnych soczewek do tworzenia obrazu. Na uzyskanych tą techniką zdjęciach (rys. 9) można zauważyć, że nanocząstki nie są porowate, nie ulegają też agregacji ani zlepianiu i mają kształt kulisty. Możliwe jest jednak zaobserwowanie pewnych różnic w wielkościach poszczególnych cząstek – widoczne są cząstki o rozmiarze zarówno 18,75 nm, jak i 39,37 nm.

Opisane wyżej moje pierwsze „poważne” badania naukowe zafascynowały mnie możliwością wykorzystania w nich właśnie herbat. Co najciekawsze, okazało się, że wśród tworzących je składników były zarówno reduktory jonów Ag^+ do Ag, jak i stabilizatory powstających nanocząstek. Takie badania pozwalają także lepiej zrozumieć morfologię nanocząstek srebra i pomagają w opracowywaniu procedur ich otrzymywania o pożądanej charakterystyce, wykorzystywanej m.in. w medycynie czy agrotechnice.



Rys. 8. Nanocząstki srebra w powiększeniu 100000x, obraz uzyskany przy użyciu SEM.



Rys. 9. Obraz nanocząstek srebra przy powiększeniu 250000x, uzyskany techniką TEM.

Badania były wykonywane w ramach pracy inżynierskiej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej pod nadzorem dr inż. Dagmary Maliny

mgr inż. Anna Maria Tryba
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Ekologiczny plastik

Tworzywa lekkie i odporne jak plastik, a przy tym w pełni biodegradowalne i... tworzone z odpadów? Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN zapowiadają, że pracują nad ekologiczną, bezodpadową i ekonomiczną metodą uzyskiwania organicznych monomerów.

„Dzisiejsze plastiki, tworzone z ropy naftowej zawierają ftalany i inne plastyfikatory – `zupę` związków organicznych, a nawet nieorganicznych – których żadna bakteria ani grzyb nie rozkłada sam z siebie. Dlatego tak długo zalegają w lasach i morzach” – mówi prof. Juan Carlos Colmenares z Instytutu Chemii Fizycznej PAN. I zapowiada: „Chcemy, żeby można było zastąpić PET-y czymś, co rozkładałoby się kilka miesięcy, najwyżej kilka lat”.

Zespół prof. Colmenaresa pracuje nad tworzywem równie lekkim, równie odpornym jak plastik, a przy tym w pełni biodegradowalnym. Opracowali nową metodę wytwarzania DFF (2,5-diformylofurfural). Wyniki badań ukazały się w czasopiśmie „Applied Catalysis B: Environmental”. IChF PAN poinformował o tym w przesłanym PAP komunikacie.

Do tej pory jednak, aby wytworzyć DFF, potrzeba było stosunkowo wysokich temperatur (rzędu 100-150 st. C) i skomplikowanej technologii. A to sprawiało, że ten materiał – choć ekologiczny – nie mógł konkurować z produktami z ropy naftowej.

Tymczasem DFF to związek jak marzenie – mimo kosztów jego produkcji zdążył znaleźć zastosowanie w bardzo wielu dziedzinach przemysłu. Przydaje się nie tylko w produkcji przyjaznego środowisku plastiku, ale i m.in. w produkcji leków, kosmetyków, zapachów, środków chemicznych czy paliw.

Naukowiec – cytowany w komunikacie IChF PAN – wyjaśnia, że były już testy polimerów wyprodukowanych na bazie DFF. „Rozkładają się one do monomerów przypominających cukry. A cukry to łakomy kęs dla wielu mikroorganizmów. Nawet, gdyby butelkę z takiego tworzywa wyrzucić do lasu, to się rozłoży o wiele szybciej niż konwencjonalne polimery – najdalej po paru latach” – zapewnia.



Nie sam produkt (DFF) jednak jest tu nowością, lecz metoda jego uzyskiwania. Badacze wytworzyli związek z HMF (hydroksymetylofurfuralu) – a to materiał, który na skalę przemysłową otrzymuje się z produktów takich jak celuloza, lignina czy inulina – często odpadów przemysłu papierniczego.

Aby przekształcić HMF w DFF – metodą zespołu prof. Colmenaresa – potrzebna jest skonstruowana przez badaczy puszką – fotoreaktor. Reakcja zachodzi tam pod wpływem światła (na razie używane są tam lampy LED, ale docelowo energii ma dostarczać po prostu słońce).

Sercem reakcji jest katalizator, którym są nanoprecięki ditlenku manganu. „Są długie i bardzo, bardzo cienkie, a ich budowa zwiększa absorpcję światła. (...) Praktycznie cały HMF zmienia się w DFF” – cieszy się profesor.

Naukowiec zapewnia, że metoda produkcji DFF z HMF jest bezodpadowa. Wyjaśnia, że wystarczy tlen z powietrza, by uzyskać czysty monomer potrzebny do produkcji polimerów liniowych i... np. butelek. A nanoprecięki można wykorzystywać wielokrotnie jako fotokatalizator, bo DFF ich nie niszczy. Reakcja zachodzić może w temperaturze pokojowej, w ciśnieniu atmosferycznym.

A czy taki szybko rozkładający się plastik nie rozłoży się za szybko? Zanim np. zdążymy wypić nalany do niego sok? „Nie!- śmieje się profesor. – Praktycznie potrzeba do rozkładu kilku lat”. Przekonuje jednak, że polimer jest nieszkodliwy dla człowieka i zdają go rozłożyć nawet enzymy i bakterie jelitowe obecne w ludzkim organizmie.

PAP – Nauka w Polsce

Nowe normy dla alarmu smogowego



Zgodnie z nowym prawem, alarm smogowy będzie ogłaszany przy przekroczeniu średniodobowej wartości 150 mikrogramów na m sześcienny dla pyłu PM10, a poziom informowania to 100 mikrogramów.

Rozporządzenie z 2012 r. mówiło odpowiednio o 300 i 200 mikrogramach na m sześć. Dotychczasowe normy były najwyższymi w Unii Europejskiej.

Na początku kwietnia Ministerstwo Środowiska zaproponowało nowe poziomy informowania i alarmowania o smogu – odpowiednio na poziomie 250 i 150 mikrogramów na metr sześć. dla pyłu PM10. Uzasadniało to tym, że alarmy byłyby zbyt częste i ludzie by się do nich przyzwyczajali.

Propozycje te zostały one skrytykowane przez Polski Alarm Smogowy (PAS). Wskazywano, że byłyby to nadal wartości najwyższe w Unii Europejskiej, a przy tych wielkościach w Małopolsce w 2018 r. nie byłoby ani jednego dnia, w którym ogłoszono by alarm smogowy. Na Śląsku takie dni w ubiegłym roku były trzy. Zalecenia Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) wskazują, że dopuszczalne stężenia dobowe dla pyłu PM10 nie powinny przekraczać 50 mikrogramów, a dla pyłu PM2,5 – 25 mikrogramów na metr sześcienny.

Źródło – Ministerstwo Środowiska, Onet, PAS

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Elektroforeza w analizie klinicznej
- Cynk i jego rola w organizmie
- Zadania z 51. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

65. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap III

ZADANIA LABORATORYJNE

ZADANIE LABORATORYJNE I

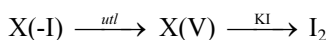
Oznaczanie wybranych jonów w wodzie solankowo-siarczkowej

Właściwości lecznicze wód solankowo-siarczkowych znane były już w XIX wieku. Pod pojęciem „wysoko zmineralizowanych wód solankowo-siarczkowych” rozumie się wody o zawartości składników mineralnych na poziomie od kilku do kilkunastu gramów soli w 1 dm³ wody. W tego typu wodach występują m.in. kationy sodowe, wapniowe, magnezowe, potasowe oraz aniony tj. chlorki, siarczany, wodorowęglany, siarczki (siarkowodor), bromki i jodki. Zadanie dotyczy oznaczania jonów siarczkowych, bromkowych i jodkowych w wodzie o dużych zawartościach jonów chlorkowych i siarczanowych(VI).

Podstawą oznaczania jonów siarczkowych i siarkowodoru jest ich reakcja z jodem w środowisku kwaśnym z wydzielaniem siarki. Ze względu na lotność siarkowodoru nie można dodawać jodu do zakwaszonego roztworu siarczków. Badany roztwór alkalinizuje się lub strąca trudno rozpuszczalne siarczki cynku lub kadmu i dodaje do mianowanego, zakwaszonego roztworu jodu. Nieprzereagowany jod odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu.

Do 100 cm³ badanej wody dodano 5 cm³ roztworu NaOH. Całość przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 200 cm³ i uzupełniono wodą do kreski. Jest to kolba opisana numerem startowym i literą **P**.

Oznaczanie niewielkich ilości jonów bromkowych, szczególnie w wodach o dużej ilości soli, przeprowadza się metodą amplifikowaną. Schemat takiej metody można zapisać:



Na początku, jony bromkowe utlenia się na gorąco za pomocą chloranu(I) sodu w środowisku alkalicznym. Nadmiar jonów chloranowych(I) usuwa się za pomocą roztworu mrówczanu sodu. Podobnie jak jony bromkowe reagują jony jodkowe. Utlenieniu chloranem(I) sodu ulegają także jony siarczkowe i siarkowodor.

W kolbie miarowej opisanej literą **R** i numerem startowym masz roztwór 100 cm³ badanej próbki wody (po częściowym odparowaniu próbki wyjściowej) i przeprowadzeniu opisanych operacji.

Selektywne oznaczanie jonów jodkowych w powyższej reakcji amplifikowanej polega na zastosowaniu jako utleniacza wody bromowej. Reakcję przeprowadza się na zimno w środowisku kwaśnym.

W kolbie opisanej literą **S** i numerem startowym masz roztwór przygotowany przez odparowanie 50 cm³ badanej wody, zakwaszeniu kwasem siarkowym(VI) i dodaniu kilku kropel wody bromowej.

Na stanowisku masz butelkę zawierającą mianowany roztwór jodu w jodku potasu o stężeniu podanym na butelce oraz butelkę zawierającą mianowany roztwór tiosiarczanu sodu o stężeniu podanym na butelce.

Na stanowisku zbiorczym (dla dwóch zawodników) znajdują się: kwas siarkowy(VI) o stężeniu 2 mol/dm³, 10% roztwór jodku potasu, 1% roztwór fenolu, roztwór kleiku skrobiowego.

Dysponujesz następującym sprzętem: dwie kolby stożkowe ze szlifem z korkami (należy sprawdzić szczelność), pipety jednomiarowe o pojemności 50, 25 i 20 cm³, pipeta wielomiarowa o pojemności 10 cm³, zlewki o pojemności 250 i 100 cm³, tryskawka z wodą destylowaną, cylinder miarowy o pojemności 25 cm³, pipetka polietylenowa.

Przepisy wykonawcze

a) Jodometryczne oznaczanie jonów siarczkowych

Do kolby ze szlifem wlać 50 cm³ wody, 10 cm³ roztworu kwasu siarkowego(VI) i 20,00 cm³ roztworu jodu. Następnie wprowadzić 50,00 cm³ roztworu próbki i szybko zamknąć kolbę korkiem. Zawartość kolby wytrząsać energicznie przez 5 minut. Pozostały jod odmiareczkować roztworem tiosiarczanem sodu, dodając pod koniec miareczkowania 2 cm³ kleiku skrobiowego. Oznaczenie powtórzyć.

b) Oznaczanie jonów bromkowych i jodkowych

Do kolby stożkowej ze szlifem przenieść 25,00 cm³ próbki zawierającej produkty utlenienia jonów bromkowych i jodkowych. Dodać 50 cm³ wody i 10 cm³ kwasu siarkowego(VI). Następnie dodać 10 cm³ roztworu jodku potasu i zamknąć kolbę korkiem. Po 10 min wydzielony jod odmiareczkować za pomocą 4-krotnie rozcieńczonego mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu wobec skrobi jako wskaźnika.

c) Oznaczanie jonów jodkowych

Do kolby **S** dodać kilka kropli roztworu fenolu do odbarwienia roztworu. Kolbkę dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Pobrać pipetą wielomiarową odpowiednią porcję roztworu do dużej próbówki z kreską. Dodać 1 cm³ roztworu jodku potasu i 1 cm³ roztworu kleiku skrobiowego. Dopełnić wodą do kreski na próbówce (objętość cieczy w próbówce wynosi 15 cm³). Porównać powstałe zabarwienie ze skalą wzorców zawierających roztwory o znanym stężeniu jodu ze skrobią. Jeśli uzyskane zabarwienie jest intensywniejsze od zabarwienia wzorców, pobrać mniejszą objętość roztworu z kolby **S**. Można także pobrać różne objętości roztwo-

ru z kolby S i uśrednić otrzymane wyniki. Uwzględniając stechiometrię zachodzących podczas oznaczenia reakcji obliczyć zawartość jonów jodkowych w próbce. Do arkusza odpowiedzi wpisać wyniki uzyskane dla właściwej próby.

Uwaga! Po dodaniu roztworu jodku potasu do próbki roztworu S, kolejne operacje, włącznie z porównaniem ze skalą wzorców, powinny zostać przeprowadzone w możliwie jak najkrótszym czasie (< 2 min), aby zminimalizować wpływ ubocznej reakcji jonów jodkowych z tlenem na wynik oznaczenia.

Polecenia

- Podaj równania reakcji zachodzących podczas oznaczenia jonów siarczkowych w próbce wody solankowo-siarczkowej.
- Na podstawie wyników miareczkowania i stechiometrii zachodzących reakcji, wyznacz zawartość jonów siarczkowych (w mmol oraz mg/dm³) w próbce wody pobranej do analizy.
- Podaj równania reakcji zachodzących podczas przygotowania próbki w kolbie R, a następnie oznaczania jonów bromkowych (lub jodkowych) w próbce wody solankowo-siarczkowej.
- Podaj łączną zawartość jonów bromkowych i jodkowych (w mmol) w próbce wody pobranej do analizy.
- Podaj równania reakcji podczas przygotowania próbki w kolbie S, a następnie oznaczania jonów jodkowych w próbce wody solankowo-siarczkowej.
- Na podstawie kolorymetrycznej analizy porównawczej podaj zawartość jonów jodkowych (w mg/dm³) w wodzie solankowo-siarczkowej. Podaj także zawartość jonów bromkowych w tej wodzie (w mg/dm³). Stężenie jodu w roztworach skali wzorców wynosi 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 i 0, 20 mmol/dm³ odpowiednio w probówkach 1–5.

ZADANIE LABORATORYJNE 2

Identyfikacja związków organicznych

Identyfikacja związków organicznych wymaga przeprowadzenia szeregu eksperymentów mających na celu określenie, do jakiej klasy dany związek należy. Są to próby badania rozpuszczalności w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, próby określenia składu poprzez identyfikację heteroatomów. Bardziej szczegółowych danych dostarcza wyznaczenie masy molowej, analiza widm IR i NMR oraz analiza elementarna.

W pięciu ampułkach opisanych numerem startowym i literami A-E znajduje się po ok. 1 g substancji do identyfikacji. W tabeli podano listę związków organicznych, które mogą być obecne w ampułkach.

acetanilid	chlorobenzen
<i>p</i> -bromoacetanilid	<i>p</i> -chloronitrobenzen
Kwas antranilowy	aldehyd benzoesowy
Kwas benzoesowy	<i>p</i> -nitrofenol
Kwas salicylowy	<i>o</i> -nitrofenol

Na stanowisku masz dwie kartki, jedną z widmami IR, drugą z widmami ¹H NMR dla poszczególnych ampulek. Dla substancji stałych masz podane zmiany temperatury wrzenia roztworów zawierających 5 g w 100 g rozpuszczalnika, w porównaniu do temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika o podanej stałej ebulioskopowej 4,88°, która określa, o ile wzrosłaby temperatura wrzenia roztworu o stężeniu 1 mol/1000g rozpuszczalnika (stężenie molalne) w porównaniu do czystego rozpuszczalnika. Dla próbek ciekłych podano procentową zawartość węgla. W obliczaniu masy molowej załóż, że cząsteczki związków w próbkach ciekłych zawierają 1 heteroatom.

W probówkach opisanych numerem startowym oraz A1, B1...E1 znajdują się wodne roztwory, uzyskane przez rozpuszczenie stopu substancji A – E z sodem, dodaniu FeSO₄ i zakwaszeniu kwasem chlorowodorowym. W probówkach opisanych numerem startowym oraz A2, B2...E2 znajdują się wodne roztwory uzyskane przez rozpuszczenie stopu substancji A–E z sodem i zakwaszeniu kwasem azotowym(V) na gorąco (pod wyciągiem).

Dysponujesz papierkami wskaźnikowymi pH.

Na stanowisku zbiorczym (dla dwóch zawodników) znajdują się: 1% roztwór chlorku żelaza(III), 1% roztwór azotanu(V) srebra, roztwór amoniaku o stężeniu 1 mol/dm³, roztwór NaOH o stężeniu 1 mol/dm³, roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm³, 5% roztwór wodorowęglanu sodu, 1% roztwór azotanu(III) sodu, 1% roztwór chloranu(I) sodu, 1% roztwór KMnO₄, 0,5% roztwór 2-naftolu, pył cynkowy, chloroform, alkohol etylowy.

Odczynniki dobrane są tak, by jednoznacznie potwierdzić identyfikację związków organicznych, przy czym można również korzystać z odczynników z zadania 1.

Polecenia

- Napisz równania reakcji, które zachodzą podczas stapiania związku organicznego z sodem i dalszego postępowania, zgodnie z treścią zadania.
- Dokonaj prób rozpuszczalności substancji, sprawdź odczyn uzyskanych roztworów. Na podstawie identyfikacji heteroatomów, informacji z treści zadania (widm IR, analizy elementarnej) zaproponuj, jakie związki mogą znajdować się w ampułkach A – E.
- Potwierdź przypuszczenia odpowiednimi reakcjami charakterystycznymi korzystając z zestawu dostępnych odczynników. Wymagana jest jedna charakterystyczna reakcja dla każdego identyfikowanego związku.
- Potwierdź identyfikację poprzez analizę widm IR oraz ¹H NMR.

Uwaga 1. Negatywny wynik próby z jodem na wykrycie tlenu **nie** musi oznaczać, że badany związek nie zawiera w swojej strukturze tlenu.

Uwaga 2. Sygnał od protonu grupy karboksylowej może być niewidoczny na widmie ¹H NMR.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA LABORATORYJNEGO I

Ad a . Równania reakcji zachodzących podczas oznaczania jonów siarczkowych w próbce wody solankowo-siarczkowej.						
$H_2S + 2OH^- \rightarrow S^{2-} + 2H_2O$			$S^{2-} + I_2 \rightarrow S \downarrow + 2I^-$			
$HS^- + OH^- \rightarrow S^{2-} + H_2O$			$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$			
Ad b . Obliczenie zawartości jonów siarczkowych, w mg/dm ³ , w próbce wody poddanej analizie.						
Substancja miareczkowana	Objętość badanego roztworu, cm ³	Titrant/ stężenie mol/dm ³	Wskaźnik	Objętości zużytych porcji titranta, cm ³	Średnia objętość titranta V ₁ , cm ³	Zawartość jonów oznaczanych, mg/dm ³
jod	50,0	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,05178	kleik skrobiowy	26,50; 26,40; 26,40	26,40	343,0
Stężenie roztworu jodu w jodku potasu 0,04751 mol/dm ³						
Wyjściowa liczba milimoli substancji odmiareczkowanej 20,0 [cm ³] · 0,04751 [mol/dm ³] = 0,95 [mmol]						
Liczba milimoli zużytego titranta - $n_{1\text{tios}} = c_{1\text{tios}} \cdot V_{1\text{tios}} = 0,05178$ [mol/dm ³] · $26,40$ [cm ³] = 1,37 [mmol]						
Obliczenie liczby milimoli substancji oznaczanej $n_S = n_{I_2\text{prz}} = n_{I_2\text{wyj}} - \frac{1}{2} \cdot n_{\text{tios}} = \mathbf{0,27}$ mmol.....						
Obliczenie liczby milimoli substancji oznaczanej w kolbie P $n_{\text{sp}} = 0,27$ [mmol] $\frac{200 \text{ cm}^3}{50 \text{ cm}^3} = \mathbf{1,07}$ [mmol]						
Ad c . Równania reakcji zachodzących podczas przygotowania próbki w kolbie R , a następnie oznaczania jonów bromkowych (i jodkowych) w próbce wody solankowo-siarczkowej.						
Przygotowanie roztworu w kolbie R			Miareczkowanie roztworu z kolby R			
$H_2S + 2OH^- + 4ClO^- \rightarrow SO_4^{2-} + 4Cl^- + 2H_2O$			$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$			
$S^{2-} + 4ClO^- \rightarrow SO_4^{2-} + 4Cl^-$			$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$			
$Br^- + 3ClO^- \rightarrow BrO_3^- + 3Cl^-$			$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$			
$HCOO^- + H^+ + ClO^- \rightarrow CO_2 + Cl^- + H_2O$						
Ad d . Obliczenie łącznej zawartości jonów bromkowych i jodkowych, w mmol/dm ³ , w próbce wody poddanej analizie.						
Substancja miareczkowana	Objętość badanego roztworu cm ³	Titrant/ stężenie mol/dm ³	Wskaźnik	Objętości zużytych porcji titranta cm ³	Średnia objętość titranta V ₂ cm ³	Zawartość jonów bromkowych i jodkowych mmol/dm ³
jod	25	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,01295	Kleik skrobiowy	4,9; 4,85; 4,80	4,85	0,42
Liczba milimoli zużytego titranta --- $n_{2\text{tios}} = c_{2\text{tios}} \cdot V_{2\text{tios}} = 0,01295$ [mol/dm ³] · $4,85$ [cm ³] = 0,0630 [mmol]						
Liczba milimoli substancji odmiareczkowanej $n_{\text{jodu}} = \frac{1}{2} n_{2\text{tios}} = \mathbf{0,0315}$ [mmol]						
Liczba milimoli substancji oznaczanych... $n_X = \frac{1}{3} \cdot n_{\text{jodu}} = \mathbf{0,0105}$ [mmol].....						
Liczba milimoli substancji X (jonów jodkowych i bromkowych) oznaczanych w kolbie R = 0,042 [mmol]						
Ad e . Równania reakcji zachodzących podczas przygotowania próbki w kolbie S , a następnie oznaczania jonów jodkowych w próbce wody solankowo-siarczkowej.						
Przygotowanie roztworu w kolbie S			Równania reakcji przy oznaczaniu jonów jodkowych			
$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8Br^- + 10H^+$			$HCOO^- + Br_2 \rightarrow CO_2 + 2Br^- + H^+$			
$S^{2-} + 4Br_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8Br^- + 8H^+$			$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$			
$I^- + 3Br_2 + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6Br^- + 6H^+$						

Ad **f**. Oznaczenie zawartości jonów jodkowych w próbce wody poddanej analizie. Obliczenie zawartości jonów bromkowych i jodkowych, w mg/dm³.

Objętość próbki pobranej z kolby <i>S</i> cm ³	Podobieństwo intensywności barwy próbki do wzorca mmol/dm ³	Stężenie jodu w próbówce mmol/dm ³	Liczba milimoli jodu w próbówce mmol	Liczba milimoli jonów jodanowych w kolbie <i>S</i> mmol	Liczba milimoli jonów jodkowych w kolbie <i>S</i> mmol
5,0	ok. 0,08	0,08	0,0012	0,004	0,004

W 1 dm³ wody solankowo-siarczkowej jest więc **0,004** [mmol] · $\frac{1000}{50} = 0,08$ mmol jonów jodkowych. Po odjęciu tej wartości od łącznej zawartości jonów bromkowych i jodkowych otrzymuje się zawartość jonów bromkowych tj. **0,34** mmol/dm³.
Zawartość jonów bromkowych w wodzie solankowo-siarczkowej wynosi **27,2** a jodkowych **10,2** mg/dm³.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

Ad **a**. Równania reakcji zachodzących podczas stapiania związku organicznego z sodem i dalszego postępowania, zgodnie z treścią zadania, do otrzymania roztworów w probówkach:

Stapianie z sodem substancji zawierającej azot $C + N + Na \rightarrow NaCN$
z rozkładu substancji organicznej

Stapianie z sodem substancji zawierającej chlorowec $X + 2Na \rightarrow 2NaX$
z rozkładu substancji organicznej

Otrzymywanie roztworów w probówkach **A1, B1, ..., E1**

$FeSO_4 + 2NaCN \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$ $FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$
 $Fe(CN)_2 + 4NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$ $Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow Fe(II) + 2Cl^- + 2H_2O$ (HCl rozcz)

Otrzymywanie roztworów w probówkach **A2, B2, ..., E2**

$HNO_3 + NaCN \rightarrow NaNO_3 + HCN \uparrow$ $HNO_3 + NaX \rightarrow bz$

Ad **b**. Wyniki prób rozpuszczalności substancji, odczynu uzyskanych roztworów, identyfikacji heteroatomów, charakteru związku na podstawie widm IR oraz ustalenie masy molowej związków.

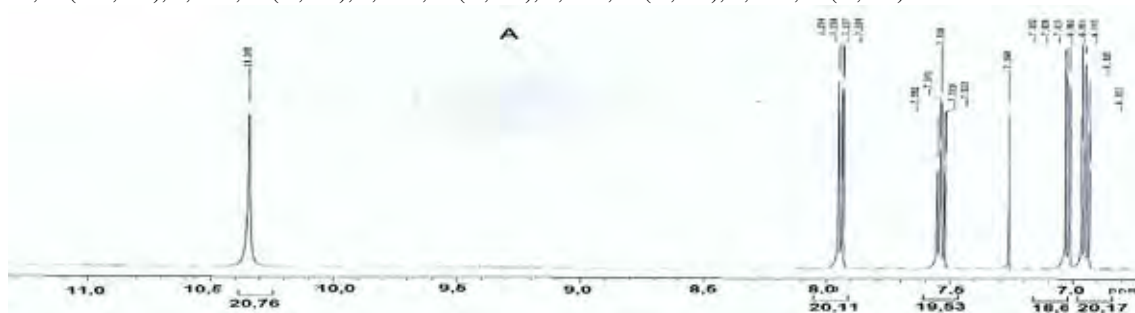
Ampułka	A	B	C	D	E
Postać związku	białe krysz	bezb ciecz	żółte krysz	bezb ciecz	białe krysz
Rozpuszczalnik (odczyn, barwa)	NaHCO ₃ , etanol bezb	CHCl ₃ bezb	NaOH, etanol żółty	etanol bezb	HCl ogrz
Dodanie FeCl ₃ do probówek serii 1 celem wykrycia azotu	nic	nic	nieb zab	nic	nieb zab
Dodanie AgNO ₃ do probówek serii 2 celem wykrycia chlorowca	nic	nic	nic	biały↓ rozp NH ₃	bia-żół↓ trozp NH ₃
Wykrycie tlenu po próbie rozpuszczenia w CHCl ₃ z jodem	brun	brun	-	fiol	brun
Charakter związku	arom kwas	arom	arom fenol	arom	arom
Różnica temp wrzenia	1,77°C	-	1,76°C	-	1,14°C
Masa molowa substancji, g/mol	138	106	139	112,45	213,9
Prawdopodobny wzór sumaryczny substancji	C ₇ H ₆ O ₃	C ₇ H ₆ O	C ₆ H ₅ NO ₃	C ₆ H ₅ Cl	C ₈ H ₉ NOBr
Substancje (przypuszczenie)	HOC ₆ H ₄ COOH	C ₆ H ₅ CHO	HOC ₆ H ₄ NO ₂	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ NHCOCH ₃

<p>Ad c. Potwierdzenie identyfikacji poprzez reakcje charakterystyczne z wykorzystaniem zestawu dostępnych odczynników.</p>	
<p>Amp A) Substancja rozpuszcza się w wodorowęglanie sodu, co wskazuje na obecność grupy karboksylowej. Po rozpuszczeniu substancji w alkoholu etylowym i dodaniu roztworu chlorku żelaza(III) pojawia się charakterystyczne dla grupy fenylovej fioletowe zabarwienie.</p> <p>Amp B) Pozytywna próba z amoniakalnym roztworem srebra (odczynnik Tollensa). Utlenianie za pomocą KMnO_4 w środowisku alkalicznym, po zakwaszeniu osad kwasu benzoowego.</p> <p>Amp C) Negatywna próba z FeCl_3. Odbarwienie roztworu po zakwaszeniu (wskaźnik pH). Po ogrzaniu z kwasem i pyłem cynkowym pozytywna reakcja z FeCl_3 lub reakcja diazowania i sprzęgania z 2-naftolem.</p>	<p>Amp D) Negatywna próba z AgNO_3 (inertny chlorowiec). Negatywna próba z podchlorynem sodu i chloroformem (warstwa organiczna bezbarwna).</p> <p>Amp E) Ogrzewanie z kwasem chlorowodorowym powoduje rozpuszczenie związku z wydzieleniem kwasu octowego, co w połączeniu z wykryciem azotu może świadczyć o obecności acetanilidu. Substancja pozostała w roztworze ulega reakcji diazowania z NaNO_2 i sprzęgania z 2-naftolem z utworzeniem barwnika azowego.</p>

<p>Ad d. Potwierdzenie identyfikacji poprzez analizę widm w podczerwieni oraz widm NMR.</p>	
<p>Amp A) <u>Widmo IR</u> – ok. 3300- 3200 - ν_{OH} grupy OH, 3200- 2800 - ν_{OH} grupy -COOH; 1700-1650 - $\nu_{\text{C=O}}$ grupy -COOH; 1600-1450 - $\nu_{\text{C=C}}$ pierścienia benzenowego, 1300-1200 - ν_{CO} grupy -COOH. Brak szerokiego sygnału 3600 ν_{OH} świadczy o występowaniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego z udziałem grupy OH, co wskazuje na podstawienie <i>ortho</i>. <u>Widmo NMR</u> ok. 10,5 ppm - proton grupy fenolowej, 7,9-6,9 ppm protony pierścienia aromatycznego. Brak widocznego sygnału dla protonu grupy COOH. Stosunek sygnałów jak 1:1:1:1:1. Widmo charakterystyczne dla kwasu salicylowego. Amp B) <u>Widmo IR</u> - ok. 3000 - ν_{CH} arom, dwa pasma ok. 2800 - ν_{CH} aldehyd, 1700 $\nu_{\text{C=O}}$ aldehydu aromat, 1600-1450 $\nu_{\text{C=C}}$ aromat, <u>Widmo NMR</u> - ok. 10 ppm proton grupy aldehydowej, ok. 7,8 protony w pozycji <i>ortho</i>, ok. 7,5 protony w pozycji <i>meta</i> i <i>para</i>. Stosunek sygnału 1:2:2. Potwierdza to obecność benzaldehydu.</p>	<p>Amp C) <u>Widmo IR</u> - 3600 - ν_{OH} grupy OH, ok. 3000 - ν_{CH} arom; 1600-1500 - $\nu_{\text{C=C}}$ aromat, 1500-1300 - dwa pasma grupy nitrowej. <u>Widmo NMR</u> – 3 grupy, ok. 6,9 i 8,1 ppm – <i>para</i> podstawiona pochodna benzenu, dość znaczna różnica przesunięć wskazuje na obecność grupy elektronodonorowej i elektronoakceptorowej (fenolowej i nitrowej), ok. 10,5 proton grupy OH (kwaśny charakter związku). Stosunek sygnałów 2:2:1. Potwierdza to występowanie 4-nitrofenolu. Amp D) <u>Widmo IR</u> - ok. 3000 - ν_{CH} arom; 1600-1500 - $\nu_{\text{C=C}}$ aromat; dwa ok. 700 monopodstawiona pochodna benzenu <u>Widmo NMR</u> - jedna grupa pików przy ok. 7,4 ppm, przy nieznacznym przesunięciu chemicznym charakterystycznym dla monopodstawionego chlorem pierścienia benzenowego – chlorobenzen. Amp E) <u>Widmo IR</u> - 3300 - ν_{NH}; ok. 3000 - ν_{CH} arom; 3000-2900 - ν_{CH} alkiłowe; 1700 - $\nu_{\text{C=O}}$, 1730-1680 – pasmo amidowe; 1600-1500 - $\nu_{\text{C=C}}$ aromat; 1320 - ν_{CN} amina aromatyczna, <u>Widmo NMR</u> – singlet przy 2,1 ppm wskazuje na obecność grupy metylowej, sygnały pierścienia aromatycznego wskazują na <i>para</i> podstawioną pochodną benzenu, szeroki sygnał przy 8,4 ppm może pochodzić od protonu grupy amidowej. Potwierdza to występowanie 4-bromoacetanilidu.</p>

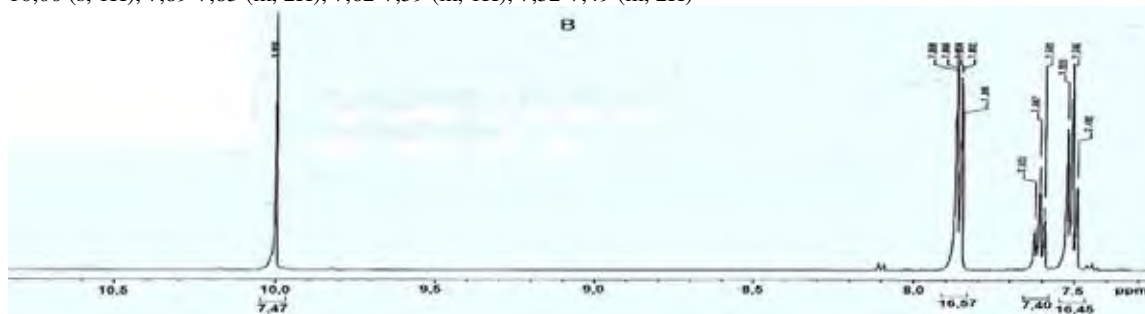
Widmo zarejestrowane w CDCl_3

10,35 (br s, 1H), 7,95-7,93 (m, 1H), 7,55-7,52 (m, 1H), 7,06-7,01 (m, 1H), 6,97-6,93 (m, 1H)



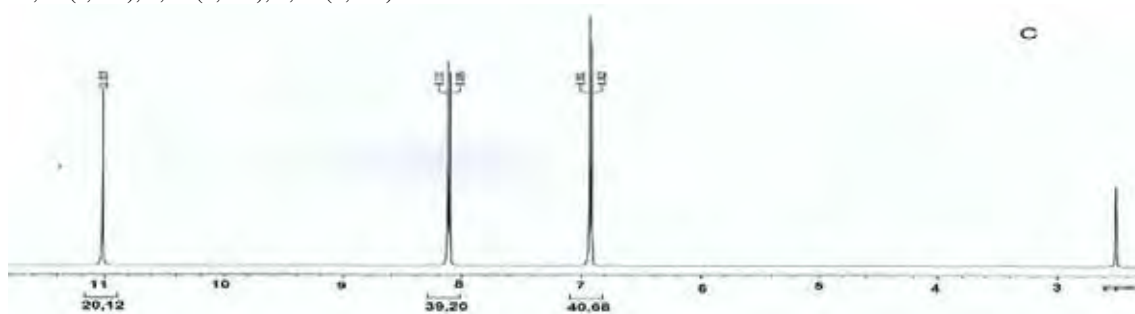
Widmo zarejestrowane w CDCl_3

10,00 (s, 1H), 7,89-7,85 (m, 2H), 7,62-7,59 (m, 1H), 7,52-7,49 (m, 2H)



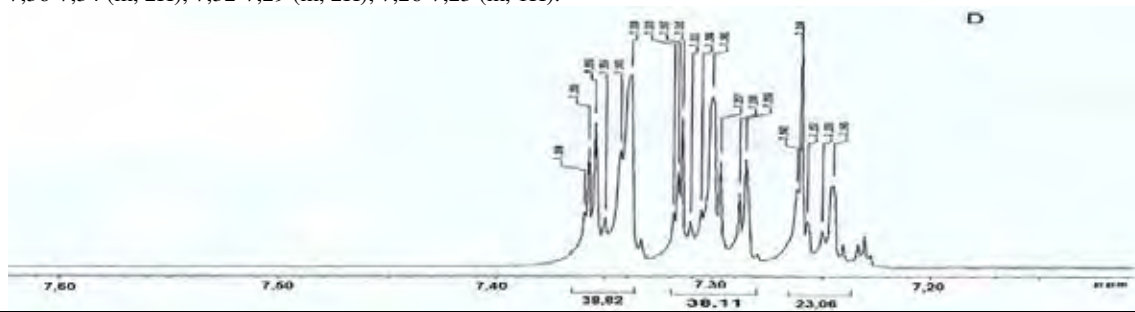
Widmo zarejestrowane w d_6 -DMSO

11,01 (s, 1H), 8,10 (d, 2H), 6,92 (d, 2H).



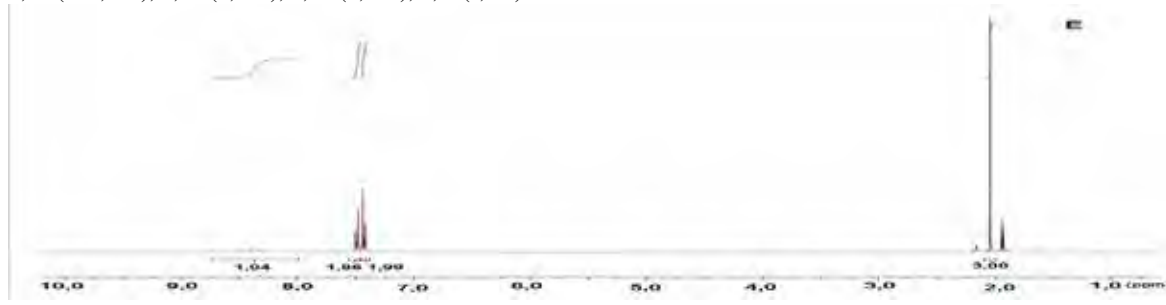
Widmo zarejestrowane w CDCl_3

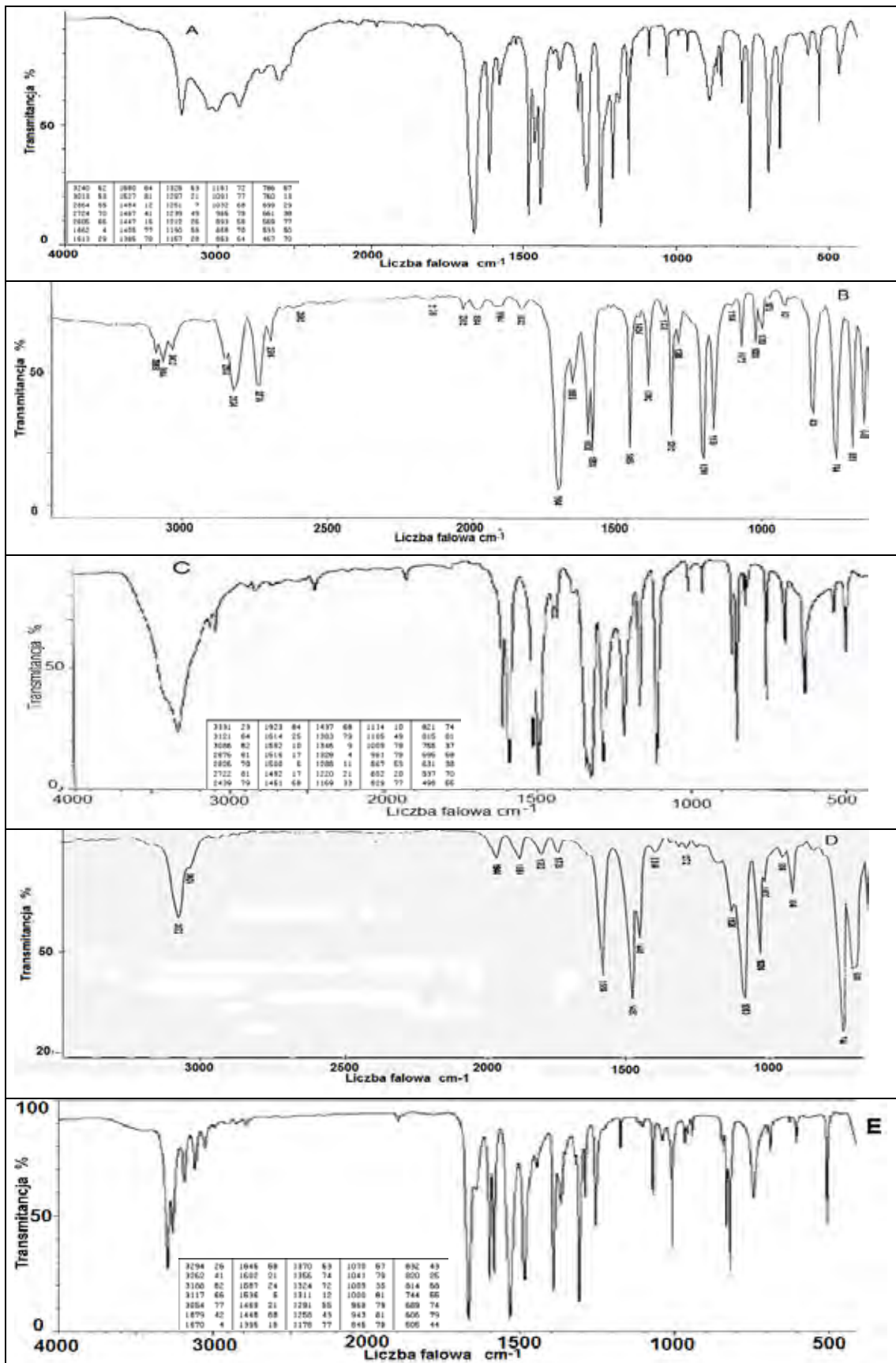
7,36-7,34 (m, 2H), 7,32-7,29 (m, 2H), 7,26-7,23 (m, 1H).



Widmo zarejestrowane w d_3 -acetonitrylu

8,38 (br s, 1H), 7,49 (d, 2H), 7,43 (d, 2H), 2,05 (s, 3H).





A - $\Delta t = 1,77^\circ$ C - $\Delta t = 1,76^\circ$ E - $\Delta t = 1,14^\circ$ B %C - 79,20 D %C - 64,03

Autor zadań - Stanisław Kuś.



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Sprawozdanie z 65. Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2018/2019

W roku szkolnym 2018/2019 odbyła się 65. Olimpiada Chemiczna. Przygotowania do niej, tak jak w latach poprzednich, rozpoczęły się w dniu 16 czerwca 2018 r., po uroczystości zakończenia 64. Olimpiady, gdy folder z tekstami zadań przygotowawczych do 65. Olimpiady został zamieszczony w wersji elektronicznej na stronie internetowej Olimpiady Chemicznej (www.olchem.edu.pl), a następnie w postaci drukowanej rozesłany do szkół. Zainteresowani uczniowie mogli zatem rozpocząć indywidualne rozwiązywanie zadań etapu wstępnego jeszcze przed wakacjami i uzupełniać przy tym swoje wiadomości na podstawie zalecanej literatury oraz korzystając z konsultacji nauczycieli i starszych kolegów.

Zgodnie z terminarzem 65. Olimpiady, do 25 października 2018 r. wszyscy chętni do udziału w zawodach musieli zarejestrować się na stronie internetowej Olimpiady i zarazem przekazać swojemu nauczycielowi rozwiązania zadań z części A folderu (zadania obowiązkowe). Wstępnie zarejestrowało się 1134 uczniów z 265 szkół. Po zweryfikowaniu rozwiązań nauczyciele wysłali je do Komitetów Okręgowych. Na podstawie otrzymanych udokumentowanych rozwiązań zadań etapu wstępnego ostatecznie zostało zakwalifikowanych do etapu pierwszego 944 uczniów z 253 szkół (Tabela 1).

Etap I odbył się 24 listopada 2018 r. w szesnastu większych miastach Polski, pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Zawodnicy rozwiązywali 5 zadań teoretycznych. Na podstawie uzyskanych wyników Komitet Główny zakwalifikował do II etapu 359 zawodników ze 128 szkół (Tabela 1).

Etap II odbył się w dniach 1 i 2 lutego 2019 r. w 13 miejscowościach, będących siedzibami Komitetów Okręgowych. Uczniowie mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych oraz jedno zadanie laboratoryjne. Na podstawie wyników tego etapu do III etapu (finału) Komitet Główny zakwalifikował 101 uczniów z 49 szkół.

Etap III odbył się w dniach 29 i 30 marca 2019 r. w Warszawie. Zawody laboratoryjne, na które składało się rozwiązanie 2 zadań (z jakościowej i ilościowej analizy chemicznej), przeprowadzone zostały w laborato-

riach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, a zawody teoretyczne, wymagające rozwiązywania 5 zadań – w Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Po sprawdzeniu prac Komitet Główny wyłonił 29 laureatów i 3 wyróżnionych (Tabela 2) oraz 4 reprezentantów Polski na Olimpiadę Międzynarodową (IChO), która w tym roku odbyła się w Paryżu (Francja), w dniach od 21 do 30 lipca. Do udziału w niej zostali zakwalifikowani:

1. Zwycięzca 65. Olimpiady – **Kordian Głębowski** z II LO im. Mieszka I w Szczecinie (nauczycielka mgr Teresa Kołogrecka-Bajek)
2. **Dominik Bałaban** z V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie (nauczyciel dr Wojciech Przybylski)
3. **Grzegorz Procyk** z Zespołu Szkół Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Gimnazjum i Liceum Akademickiego w Toruniu (nauczyciele: mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan)
4. **Mikołaj Wawrzyniec Popławski** z II LO im. Prof. Kazimierza Morawskiego w Przemyślu (nauczyciel mgr Marian Sztaba).

Zawodnikiem rezerwowym został **Tomasz Ślusarczyk** z V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie (nauczyciel dr Wojciech Przybylski i mgr Iwona Król), który w tym roku zdobył także srebrny medal na Międzynarodowej Olimpiadzie Fizycznej oraz brązowy na Międzynarodowej Olimpiadzie Matematycznej.

Wszystkie zadania (wraz z przykładowymi rozwiązaniami) z poszczególnych etapów oraz wyniki finału są zamieszczone na stronie internetowej Olimpiady.

Tabela 1. 65. Olimpiada Chemiczna – uczestnictwo w poszczególnych okręgach

Okręg	I etap		II etap		Finał		laureaci	wyróżnieni	szkoły L + W
	uczniów	szkół	uczniów	szkół	uczniów	szkół			
Białostocki	31	9	14	5	3	2	1	0	1
Gdański	81	24	18	10	4	3	0	0	0
Katowicki	58	30	23	17	5	5	1	1	2
Kielecki	22	11	12	9	3	1	0	0	0
Krakowski	86	22	39	14	13	3	5	1	2
Lubelski	38	20	19	15	7	7	1	0	1
Łódzki	101	16	34	13	9	5	3	0	3
Poznański	55	27	16	11	5	5	1	0	1
Rzeszowski	62	14	18	13	2	2	1	0	1
Szczeciński	73	12	26	10	7	3	1	1	1
Toruński	91	11	40	10	14	4	5	0	2
Warszawski	172	38	69	19	23	6	10	1	4
Wrocławski	74	19	30	12	5	3	0	0	0
Łącznie	944	253	358	158	100	49	29	4	18

Tabela nr 2. Laureaci i Wyróżnieni 65. Olimpiady Chemicznej.

Lp	Nazwisko	Imię	Kl	Szkoła	Miejscowość	Nauczyciele.
1	Głąbowski	Kordian	3	II LO im. Mieszka I	Szczecin	Honorowy Profesor Oświaty mgr Teresa Kologrecka-Bajek
2	Bałaban	Dominik	2	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
3	Małkiewicz	Anna	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
4	Procyk	Grzegorz	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan
5	Szukało	Piotr	3	V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	Wojciech Łyczek, dr hab.inż. Michał Fedoryński, prof. PW
6	Ślusarczyk	Tomasz Jan	2	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	mgr Iwona Król, dr Wojciech Przybylski
7	Zydelewski	Igor Tomasz	3	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej	Warszawa	mgr inż. Szymon Kucharski, Filip Wantoch Rekowski, mgr Piotr Dzwoniarek
8	Dudziński	Jan Maciej	3	II LO im. Króla Jana III Sobieskiego	Grudziądz	mgr Hanna Chlewicka
9	Kulczyk	Stanisław Marek	3	V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, mgr Grzegorz Rak
10	Popławski	Mikołaj Wawrzyniec	3	II LO im. prof K. Morawskiego	Przemyśl	mgr inż. Marian Sztaba
11	Hess	Adrian	3	I LO im. Bartłomieja Nowodworskiego	Kraków	mgr Grzegorz Hudziak, mgr Maria Kluz
12	Godlewski	Bartosz	3	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś, Wojciech Łyczek
13	Kłoszewski	Nathan Tytus	3	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr Krzysztof Klimaszewski, dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
14	Sukiennik	Adam	3G	Publiczne Gimnazjum Politechniki Łódzkiej	Łódź	dr Krzysztof Klimaszewski, dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
15	Jastrzębska	Róża Helena	3	V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, dr hab. inż. Michał Fedoryński, prof. PW
16	Mucha	Maksymilian Maria	3	II LO im. Stefana Batorego	Warszawa	mgr Krystyna Zapędowska
17	Przybył	Marta	3	I LO im. Mikołaja Kopernika	Łódź	mgr inż. Maciej Sienkiewicz, dr inż. Justyna Staluszka
18	Drozdowski	Adrian	3	VIII LO im. Adama Mickiewicza	Poznań	mgr Iwona Nowińska-Karoń
19	Kania	Filip Stefan	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	mgr Iwona Król, dr Wojciech Przybylski
20	Tokarz	Radosław Antoni	2	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Kłyszewska-Augustynowicz
21	Machera	Sebastian Jan	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	dr Wojciech Przybylski
22	Wiśniewski	Patryk	3	I LO im. Stefana Żeromskiego	Ełk	mgr Maria Ogórkis
23	Białek	Antonina Zofia	2	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr Agnieszka Kuś
24	Kowalik	Filip Tomasz	3	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Edyta Górecka, mgr inż. Agnieszka Kuś
25	Petrykowski	Wojciech Dariusz	3	ZS UMK Gimnazjum i Liceum Akademickie	Toruń	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
26	Sadowski	Karol Artur	2	II LO im. Stefana Batorego	Warszawa	mgr Krystyna Zapędowska
27	Glinka	Mikołaj Wiesław	3	LO im. Romana Czerneckiego	Szczekociny	mgr Katarzyna Krotecka, inż. Marek Słowik
28	Walicki	Mikołaj Marek	2	LO im. Jana III Sobieskiego	Lublin	mgr Jadwiga Berecka, mgr Piotr Jakubiec
29	Świerczewski	Stanisław	2	XIV LO im. Stanisława Staszica	Warszawa	mgr inż. Agnieszka Kuś
Wyróżnieni						
30	Harazin	Mikołaj Jan	2	Śląskie Techniczne Zakłady Naukowe	Katowice	mgr inż. Barbara Kuśka
31	Sobierski	Jeremi Piotr	2	V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk, lic. Hubert Bednarski
32	Drabik	Michał	3	V LO im. Augusta Witkowskiego	Kraków	mgr Iwona Król, dr Wojciech Przybylski
33	Andrulonis	Krzysztof Bernard	3	II LO im. Mieszka I	Szczecin	Honorowy Profesor Oświaty mgr Teresa Kologrecka-Bajek

Tradycyjnie laureaci i wyróżnieni oraz ich nauczyciele i dyrektorzy szkół zostali zaproszeni na uroczyste zakończenie Olimpiady, które miało miejsce 15 czerwca 2019 r. w Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Uroczystość tę zaszczylicili swoją obecnością znakomici goście, którzy wspierali szkoły i Komitet Główny zarówno w pracy, jak i finansowo w nagradzaniu laureatów. Byli nimi przedstawiciele:

- Instytutów Polskiej Akademii Nauk, reprezentowanych przez: prof. dr. hab. Marka Chmielewskiego, wicedyrektora i dyrektora IChO PAN (1988 – 2010 r.), wiceprezesa PAN (2011 – 2014 r.), zastępcę przewodniczącego Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej (1986 – 1998 r.); prof. dr. hab. Sławomira Jarosza, Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN; prof. dr. hab. Renatę Gadzałę-Kopciuch, sekretarza Komitetu Chemii Analitycznej PAN oraz dr. Andrzeja Żywocińskiego z Instytutu Chemii Fizycznej PAN, wieloletniego członka komitetu redakcyjnego zadań Olimpiady Chemicznej;
- Polskiego Towarzystwa Chemicznego – w osobie Sekretarza Zarządu Głównego PTChem, dr. hab. Szymona Bociana z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu oraz prof. dr. hab. inż. Roberta Nowakowskiego, Przewodniczącego Oddziału Warszawskiego PTChem, reprezentującego także Instytut Chemii Fizycznej PAN;
- Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, reprezentowanego przez Dziekana, dr. hab. Andrzeja Kudelskiego, prof. UW, prof. dr. hab. Pawła Kuleszę, wieloletniego Dziekana, członka korespondenta PAN i wiceprzewodniczącego Komitetu Chemii PAN oraz prof. dr. hab. Zbigniewa Stojka, wieloletniego Prodziekana Wydziału oraz członka Komitetu Chemii PAN. Obecni byli także prof. dr. hab. Marek Trojanowicz, emerytowany profesor Wydziału, w przeszłości także jego Prodziekan ds. studenckich i Sekretarz Naukowy Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej oraz dr. hab. Michał Barbasiewicz, brązowy medalista 29. IChO w Kanadzie;
- Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w osobach: Prodziekana ds. Nauki, prof. dr. hab. inż. Wojciecha Wróblewskiego, prof. dr. hab. inż. Adama Pronia, b. Przewodniczącego Oddziału Warszawskiego PTChem, prof. dr. hab. inż. Janusza Zachary oraz dr. hab. inż. Michała Fedoryńskiego, prof. PW;
- Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w osobie Prodziekana ds. studenckich, dr. hab. Andrzeja Eilmesa, prof. UJ, laureata Krajowej Olimpiady Chemicznej i brązowego medalisty XVII Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej;
- Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, w osobie Pani dr. hab. Romualdy Bregier-Jarzębowskiej, Przewodniczącej Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej w Poznaniu, reprezentującej Dziekana Wydziału Chemii UAM, prof. dr. hab. Henryka Koroniaka.
- Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, w osobach: dr. hab. Roberta Zakrzewskiego, prof. UŁ, Prodziekana

ds. studenckich i jakości kształcenia, reprezentującego Panią Dziekan, prof. dr. hab. Sławomirę Skrzypek oraz dr. Pawła Urbaniaka, Sekretarza Komitetu Okręgowego w Łodzi.

- Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej w osobie dr. inż. Janusza Pusza, Sekretarza Komitetu Okręgowego w Rzeszowie.
- Wydziału Biologii UW – w osobie dr. Takao Ishikawy, Sekretarza Naukowego Komitetu Głównego Olimpiady Biologicznej.
- Wydziału Fizyki UW – w osobie mgr Joanny Papierzkiej, Kierownika Organizacyjnego Komitetu Głównego Olimpiady Fizycznej.

Obecna była także pani Aleksandra Bugalska, reprezentująca jednego z naszych Sponsorów – firmę „SHIM-POL A.M. Borzymowski”. II Liceum Ogólnokształcące w Szczecinie, którego uczeń został zwycięzcą zawodów, reprezentowała Dyrektor, Pani Jolanta Jastrzębska.

Członkowie Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej – Przewodniczący, prof. dr. hab. Marek Orlik, Wiceprzewodnicząca – prof. dr. hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, Sekretarz Naukowy – dr. hab. Ewa Poboży oraz Kierownik Organizacyjny – mgr Wanda Szlągowska wręczyli laureatom (tabela 2) dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego. Zwycięzca otrzymał laptop *Acer Aspire 5*, a pozostali zawodnicy, odpowiednio – smartfony iPhone 8 Plus, elektryczne hulajnogi Scoot 8.5, czytniki e-booków Kindle Paperwhite 4, zegarki (smartwatche) firmy Michael Kors, głośniki przenośne JBL Charge 4 oraz aparaty fotograficzne do zdjęć natychmiastowych Instax mini. Wyróżnieni zawodnicy otrzymali książki wydawnictw PWN i Rebis.

Tradycyjnie przyznane zostały też nagrody specjalne (tym razem były to elektryczne hulajnogi), które otrzymali: zwycięzca Kordian Głąbowski – od Dziekana Wydziału Chemii UW, laureat 2. miejsca, Dominik Bałaban – od Dziekana Wydziału Chemicznego PW oraz laureatka 3. miejsca, Anna Małkiewicz – od Pani Dziekan Wydziału Chemii UŁ.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii fizycznej, ufundowane przez Dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN, prof. dr. hab. Marcina Opałę, a wręczone przez dr. Andrzeja Żywocińskiego otrzymali: Tomasz Ślusarczyk, Kordian Głąbowski, Dominik Bałaban i Anna Małkiewicz.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej, od Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN, prof. dr. hab. Sławomira Jarosza, otrzymali: Kordian Głąbowski, Adrian Hess i Bartosz Godlewski.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii nieorganicznej, ufundowane przez Dziekana Wydziału Chemii UJ, otrzymali Adrian Hess i Bartosz Godlewski.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania laboratoryjne, ufundowane przez Przewodniczącego Komitetu Chemii Analitycznej PAN, prof. dr. hab. Bogusława Boguszewskiego otrzymali: Jan Dudziński, Anna Czombik i Tomasz Ślusarczyk.

Ufundowaną przez Dziekana Wydziału Chemii UAM nagrodę w postaci głośnika bezprzewodowego JBL Xtreme 3 Blue, otrzymał najmłodszy laureat, uczeń klasy trzeciej gimnazjum, Adam Sukiennik.

Zgodnie z miłą tradycją, członkom polskiej reprezentacji na Olimpiadę Międzynarodową w Paryżu, polską flagę i maskotkę wraz z życzeniami powodzenia na zawodach przekazał Paweł Tyrna – srebrny medalista z ubiegłorocznej 50. IChO w Bratysławie i Pradze.

Wszyscy finaliści (uczestnicy III etapu) i laureaci otrzymali wystawione przez Komitet Główny zaświadczenia, zwalniające ich z najwyższą notą z egzaminu maturalnego z chemii oraz będące podstawą do skorzystania z odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych.

Po zakończeniu części oficjalnej wszyscy obecni zostali zaproszeni na skromny poczęstunek do Starej Biblioteki Wydziału Chemii UW.

Kalendarium następnego, 66. Olimpiady Chemicznej przedstawia się następująco:

21 października 2019 r. – zakończenie etapu wstępnego i rejestracji internetowej zawodników,

27 października 2019 r. – ostateczny termin przesłania prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych,

23 listopada 2019 r. (sobota): godz. 11⁰⁰ – 16⁰⁰: zawody I etapu w miejscach wyznaczonych przez Komitety Okręgowe,

31 stycznia 2020 r. (piątek) godz. 12⁰⁰ – 17⁰⁰: zawody części teoretycznej II etapu,

1 lutego 2020 r. (sobota) godz. 9⁰⁰ – 14⁰⁰: zawody części laboratoryjnej II etapu,

27 marca 2020 r. (piątek) godz. 14⁰⁰ – 19⁰⁰: zawody części laboratoryjnej III etapu,

28 marca 2020 r. (sobota) godz. 8³⁰ – 13³⁰: zawody części teoretycznej III etapu.

Olimpiada Chemiczna jest finansowana przez Ministerstwo Edukacji Narodowej.



Sponsorem głównym 65. Olimpiady Chemicznej była Grupa Azoty SA.



Zawody odbyły się dzięki życzliwości Władz i Pracowników Wydziałów Chemicznych 16 Uczelni.



Lista sponsorów, którzy przyczynili się do wzbogacenia nagród 65 Olimpiady Chemicznej:

1. Dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN
2. Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN
3. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
4. Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
5. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
6. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
7. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza





Sprawozdanie z 51. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 21 – 30 lipca 2019 r. w Paryżu. Proste w formie logo tegorocznej IChO, autorstwa Coligne Vinaud, miało nawiązywać do obchodzonego w tym roku 150-lecia sformułowania układu okresowego pierwiastków przez D. Mendelejewa, a zarazem otwarty kontur wokół napisu IChO miał symbolizować spotkanie przedstawicieli ponad 80 krajów.

W 51. IChO wzięło udział 309 zawodników z 80 krajów: Arabii Saudyjskiej, Argentyny, Armenii, Australii, Austrii, Azerbejdżanu, Białorusi, Belgii, Brazylii, Bułgarii, Chin, Chorwacji, Cypru, Czarnogóry, Czech, Danii, Estonii, Filipin, Finlandii, Francji, Gruzji, Grecji, Hiszpanii, Holandii, Indii, Indonezji, Iranu, Irlandii, Islandii, Izraela, Japonii, Kanady, Kataru, Kazachstanu, Kirgistanu, Korei Płd., Kostaryki, Kuby, Litwy, Luksemburga, Łotwy, Macedonii Północnej, Malezji, Meksyku, Mołdawii, Mongolii, Niemiec, Nigerii, Norwegii, Nowej Zelandii, Pakistanu, Peru, Polski, Portugalii, Republiki Południowej Afryki,

Rosji, Rumunii, Salwadoru, Serbii, Singapuru, Słowacji, Słowenii, Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej, Syrii, Szwajcarii, Szwecji, Tadżykistanu, Tajlandii, Tajwanu, Turcji, Turkmenistanu, Ukrainy, Urugwaju, Uzbekistanu, Wenezueli, Węgier, Wielkiej Brytanii, Wietnamu, Włoch i Zjednoczonych Emiratów Arabskich. Obecni byli również obserwatorzy z 4 krajów: Sri Lanki, Bangladeszu, Trinitadu i Tobago oraz Omanu w związku z zamiarem uczestniczenia tych krajów w przyszłych Międzynarodowych Olimpiadach Chemicznych.

Głównymi organizatorami tegorocznej IChO było Ministerstwo Oświaty i Młodzieży oraz Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego, Nauki i Innowacji, korzystające ze wsparcia licznych organizacji i firm. Zawody teoretyczne i laboratoryjne odbywały się na terenie szkoły *Lycée Pierre-Gilles de Gennes*, przygotowującej kadry techników-chemików dla przemysłu, a obrady Międzynarodowego Jury i tłumaczenia zadań na języki narodowe miały miejsce na terenie kampusu *Cité Internationale Universitaire de Paris*. Pomieszczenia w tych miejscach nie były klimatyzowane, zarówno więc zawodnikom, jak i opiekunom dała się we



Fot. 1. Polscy medalści 51. IChO. Od lewej: Grzegorz Procyk (srebrny medal), Kordian Głąbowski (srebrny medal), Dominik Bataban (srebrny medal), Mikołaj Poptawski (brązowy medal).

znaki nieulatwiająca pracy wysoka temperatura, która najgorętszego dnia sięgnęła 42°C.

Skład polskiej reprezentacji na IChO został wyłoniony przez Komitet Główny Olimpiady Chemicznej zgodnie z przyjętą wiele lat temu zasadą, iż zwycięzca krajowej Olimpiady ma zapewnione miejsce w reprezentacji, a pozostali trzej zawodnicy wyłaniany są na podstawie podanego w Regulaminie Olimpiady Chemicznej algorytmu obejmującego wyniki obecnej i poprzednich krajowych Olimpiad, z uwzględnieniem także ewentualnych osiągnięć na poprzednich IChO. Na tej podstawie polską reprezentację na 50. IChO utworzyli następujący zawodnicy:

1. **Kordian Głębowski** z II LO im. Mieszka I w Szczecinie, zwycięzca tegorocznej Olimpiady oraz laureat 27. miejsca 64. Olimpiady Chemicznej (nauczycielka mgr Teresa Kołogrecka-Bajek)
2. **Dominik Balaban** z V LO im. A. Witkowskiego w Krakowie, laureat 11 miejsca 64. Olimpiady Chemicznej i 2. miejsca tegorocznej Olimpiady (nauczyciel dr Wojciech Przybylski)
3. **Grzegorz Procyk** z Zespołu Szkół Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Gimnazjum i Liceum Akademickiego w Toruniu, laureat 7. miejsca 64. Olimpiady Chemicznej i 4. miejsca tegorocznej Olimpiady Chemicznej (nauczyciele: mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, dr Andrzej Wolan)
4. **Mikołaj Wawrzyniec Popławski** z II LO im. Prof. Kazimierza Morawskiego w Przemyślu, laureat 25. miejsca 63. Olimpiady Chemicznej, 14. miejsca 64. Olimpiady Chemicznej i 10. miejsca tegorocznej Olimpiady (nauczyciel mgr Marian Sztaba).

Zawodnikiem rezerwowym, w związku z rezygnacją Anny Małkiewicz, został **Tomasz Ślusarczyk**, uczeń 2. klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, laureat 2. miejsca ubiegłorocznej i 6. miejsca tegorocznej Olimpiady. Dla tych pięciu osób Komitet Główny Olimpiady Chemicznej zorganizował w dniach: 24.06. - 6.07 br. obóz przygotowawczy, w trakcie którego przeanalizowane zostały wszystkie przysłane przez organizatorów IChO zadania teoretyczne i laboratoryjne oraz przedyskutowane wybrane zagadnienia dodatkowe. Zaangażowani w to byli pracownicy naukowcy Wydziału Chemii i Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego oraz Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w większości – autorzy zadań na zawody Krajowej Olimpiady.

Opiekunami naszej reprezentacji (i zarazem – członkami Międzynarodowego Jury) było dwoje pracowników naukowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: **prof. dr hab. Marek Orlik** (przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej) i **prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik** (wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego).

Uroczysta inauguracja 51. IChO miała miejsce 22 lipca w siedzibie *Maison de la Chimie*. Istotnym jej elementem był wykład laureata Nagrody Nobla z 2016 r., Honorowego Przewodniczącego Komitetu Naukowego IChO, profesora Jean-Pierre'a Sauvage'a na temat maszyn molekularnych,

która to tematyka pojawiła się także w części teoretycznej zawodów. Następnie opiekunowie delegacji, stanowiący Międzynarodowe Jury, dokonali inspekcji sal ze stanowiskami pracy zawodników i zapoznali się z treścią zadań laboratoryjnych, mając także możliwość ich wstępnego przedyskutowania z autorami. Uzgodnione anglojęzyczne wersje zadań zostały 23 lipca przetłumaczone przez opiekunów na poszczególne języki narodowe i część laboratoryjna zawodów odbyła się 24 lipca.

Należy podkreślić, że przed przystąpieniem do pracy zawodnicy zostali przeszkoleni w zakresie podstawowych technik laboratoryjnych i bezpieczeństwa pracy (jest to obecnie standardowa procedura na każdej IChO). Ponadto, wszyscy zawodnicy otrzymali w prezencie – jako jedyne dozwolone do używania w trakcie zawodów – kalkulatory *Texas Instruments*. Również 24 lipca Międzynarodowe Jury uzgodniło finalną treść zadań teoretycznych, które zostały przetłumaczone na języki narodowe 25 lipca i następnego dnia odbyły się zawody teoretyczne. Po ich zakończeniu zawodnicy i opiekunowie spotkali się na terenie paryskiej Politechniki w trakcie tradycyjnej *Reunion party*.

W ciągu następnych dwóch dni prace zawodników zostały sprawdzone zarówno przez autorów zadań, jak i przez opiekunów, wyniki uzgodnione w procesie tzw. arbitracji i dokonany został podział medali, zgodnie z zapisanymi w Regulaminie IChO regułami, iż złote medale otrzymuje 8-12% zawodników, srebrne: 18-22%, brązowe: 28-32% zawodników, a pozostali mieszczący się w przedziale 70-71% liczby wszystkich zawodników nagradzani są nie-medalowymi wyróżnieniami (*honorable mentions*). Tym razem jednak granice między poszczególnymi grupami medali nie zostały ustalone w drodze głosowania, lecz wyznaczone przez program komputerowy, poszukujący największego odstępstwa między wynikami kolejnych zawodników w wyznaczonych wyżej granicach. Taką zmianę procedury przyznawania medali uchwalilo Międzynarodowe Jury w trakcie poprzedniej IChO.

Organizatorzy tegorocznej IChO przygotowali 3 zadania laboratoryjne i 8 zadań teoretycznych.

Tematyka zadań **laboratoryjnych** była następująca:

Zadanie lab. 1 (chemia organiczna)	Przyjazne dla środowiska utlenianie nitrobenzaldehydu
Zadanie lab. 2 (chemia analityczna)	Oznaczenie zawartości żelaza w winie
Zadanie lab. 3 (chemia analityczna)	Oznaczenie zawartości SO ₂ w winie

Tematyka zadań **teoretycznych** była następująca:

Zadanie 1 (chemia kwantowa)	Nieskończona studnia potencjału i butadien
Zadanie 2 (chemia fizyczna – elektrochemia)	Produkcja wodoru przez rozkład wody
Zadanie 3 (chemia analityczna)	O chlorku srebra

Zadanie 4 (chemia nieorganiczna)	Od prochu dymnego do odkrycia jodu
Zadanie 5 (chemia fizyczna – supramolekularna)	Kompleksy azobenzenu z β -cyklodekstryną jako podstawa nanomaszyn
Zadanie 6 (chemia polimerów)	Charakterystyka kopolimeru blokowego
Zadanie 7 (chemia organiczna – supramolekularna)	Ruch pierścienia w [2]katenanie
Zadanie 8 (chemia organiczna)	Identyfikacja i synteza inozytoli

Szczegółowa analiza treści zadań, w połączeniu z uwagami zawodników, prowadzi do wniosku, że były one w większości względnie łatwe do rozwiązania, biorąc pod uwagę niekiedy znacznie wyższy poziom trudności zadań na innych IChO. Dowodzą tego wyniki najlepszych zawodników – złotych medalistów, zawierające się w przedziale 97,34 – 90,61% zdobytych punktów. Osiągnięcia te należy jednak opatrzyć stosownym komentarzem, szczególnie w odniesieniu do trzech zadań laboratoryjnych.

Pokazane po zawodach statystyczne rozkłady ich wyników wykazały, że większość zawodników uzyskała bardzo dużo punktów, co oczywiście nie czyniło tych zadań właściwie ich różnicujących. Taką niekorzystną charakterystykę wykazywały również zadania teoretyczne o numerach 1, 2, 3 i 7. Oznacza to, że o ostatecznej kolejności zawodników w niemalym stopniu mogły decydować przypadkowe, łatwe do popełnienia drobne błędy, a nie poważne różnice w kompetencjach merytorycznych. Oczywiście jak zawsze, istotnym elementem różnicującym był ograniczony czas zawodów, sprzyjający zawodnikom potrafiącym pracować bardzo szybko.

Na podstawie opisanych wyżej kryteriów przyznanych zostało 37 medali złotych, 64 srebrne i 95 brązowych oraz 23 wyróżnienia (dla osób pozostających tuż za pułką medalową), a ich uroczyste wręczenie odbyło się, tak jak ceremonia otwarcia, w siedzibie *Maison de la Chimie*.

Zwycięzcą tegorocznej IChO został reprezentant Chin, Liu He, a na następnych pozycjach ulokowali się, kolejno, zawodnicy z Chin, Korei Płd., Wietnamu, Rosji. Największe sukcesy odnotowali Rosjanie i Koreańczycy, którzy zdobyli po 4 złote medale. Lauretami 3 nagród specjalnych za najlepiej rozwiązane zadania laboratoryjne zostali reprezentanci Chin (zwycięzca), Wietnamu i Słowacji. Inny reprezentant Chin został uhonorowany nagrodą za najlepiej rozwiązane zadania teoretyczne.

Wyniki naszych zawodników (Fot. 1) są następujące:

1. **Grzegorz Procyk** – srebrny medal (73. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Dominik Bałaban** – srebrny medal (80. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Kordian Głabowski** – srebrny medal (101. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Mikołaj Popławski** – brązowy medal (107. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)



Fot. 2. Paryż – Ogród i Pałac Luksemburski

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej wyniki naszej reprezentacji są takie same, jak w ostatnich dwóch latach, co oznacza stabilny, przyzwoity poziom wiedzy i umiejętności naszych zawodników, choć oczywiście bardziej satysfakcjonujące byłyby jeszcze lepsze wyniki. Należy więc utrzymać wysoki poziom zawodów Krajowej Olimpiady, ale także zdiagnozować przyczyny głównych problemów, przyczyniających się do utraty punktów przez naszych zawodników.

Nasi zawodnicy nieco ustępują najlepszym w zakresie sprawności laboratoryjnej, co wydłuża czas pracy i utrudnia realizację wszystkich zadań w ciągu 5 godzin. Położymy więc jeszcze większy nacisk na to, aby szkolenie przyszłych ekip uwzględniało także realizowanie części laboratoryjnej zadań przygotowawczych w ściśle określonym czasie, w celu przyzwyczajenia zawodników do jak najszybszej pracy w warunkach zbliżonych do panujących na zawodach.

Oczywiście należy pamiętać, że tradycyjnie silną pozycję zajmują przyzwyczajeni do ciężkiej pracy, ambitni zawodnicy azjatyckiego pochodzenia, reprezentujący przy tym od kilku lat nie tylko azjatyckie kraje, ale także np. Stany Zjednoczone, które w ostatnich latach osiągnęły znaczącą poprawę wyników swoich drużyn. Część krajów, tak jak np. ostatnio Słowacja, stosuje po zawodach krajowych dodatkową kwalifikację na IChO, której elementem są zawody bardzo zbliżone przebiegiem do IChO, co także przynosi dobre wyniki.

Oprócz zawodów organizatorzy IChO zapewnią zawodnikom liczne atrakcje i wycieczki. W ich trakcie nasi zawodnicy pozostawali pod opieką Magali Sviridya, polskiego pochodzenia studentki Uniwersytetu w Tuluzie. Również członkowie Międzynarodowego Jury, w przerwach między zebraniem i pracą nad tłumaczeniem zadań, mieli możliwość zwiedzić interesujące miejsca Paryża.

Więcej informacji o 51. IChO zawartych jest na stronie internetowej: <https://icho2019.paris/en/>.

Następna, 52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbędzie się w 2019 roku w Istambule. Turcja będzie zatem po raz drugi gospodarzem IChO – poprzednio zorganizowała 43. IChO w roku 2011.

Matura próbna

z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i Dziennikiem Polskim 2018 – cz. I

Karol Dudek-Różycki, Michał Płotek, Tomasz Wichur

W Krakowie w ubr. odbyła się coroczna Matura Próbna z Wydziałem Chemii UJ i Dziennikiem Polskim. Wzięło w niej udział około 1000 osób, nie tylko z województwa małopolskiego czy sąsiednich, ale także z bardziej odległych łódzkiego, mazowieckiego czy zachodniopomorskiego. Uczniowie mieli okazję sprawdzić swoją wiedzę i umiejętności z chemii, tuż przed majowym egzaminem. Dzisiaj prezentujemy arkusz, z którym przyszło im się zmierzyć.

Zadanie 1.

Z konfiguracji elektronowej atomu (w stanie podstawowym) pierwiastka X wynika, że w tym atomie:

- elektrony walencyjne rozmieszczone są na dwóch powłokach elektronowych;
- liczba sparowanych elektronów na ostatniej powłoce jest 5 razy mniejsza od liczby elektronów sparowanych znajdujących się na trzeciej – przedostatniej powłoce.

Zadanie 1.1. (0-1)

Uzupełnij poniższą tabelę – wpisz numer okresu, w którym leży pierwiastek X oraz symbol bloku konfiguracyjnego (energetycznego), do którego należy ten pierwiastek.

Numer okresu	Symbol bloku konfiguracyjnego

Zadanie 1.2. (0-1)

Napisz podpowłokową konfigurację elektronową dla jonu X^{3+} .

Zadanie 1.3. (0-1)

O pierwiastku X wiadomo, że występuje w przyrodzie w postaci czterech izotopów, z których najlżejszy różni się od najcięższego o 4 neutrony, a pozostałe dwa, mają o jeden i o dwa neutrony mniej niż najcięższy izotop. Najcięższy izotop ma o 6 neutronów więcej niż protonów. Zawartość procentowa tych izotopów uszeregowanych wraz z malejącą ilością neutronów w jądrze wynosi kolejno: 0,282%, 2,119%, 91,754%, 5,845%.

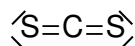
Oblicz średnią masę atomową pierwiastka X. Wynik podaj z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku.

Zadanie 2.

Analogi to związki chemiczne, w których jeden lub kilka atomów zostało zastąpionych atomami innego pierwiastka chemicznego w stosunku do związku macierzystego, natomiast struktura związku pozostała niezmienną. Przykładem dwóch związków będących względem siebie analogami są tlenek węgla(IV) oraz disiarczek węgla, w którym atomy tlenu zostały zastąpione atomami siarki.

Zadanie 2.1. (0-2)

Poniżej przedstawiono wzór elektronowy kreskowy cząsteczki disiarczku węgla.



Określ typ hybrydyzacji orbitali walencyjnych atomu centralnego w cząsteczce disiarczku węgla (dygonalna, trygonalna, tetraedryczna) oraz liczbę wiązań typu σ i liczbę wiązań typu π w cząsteczce tego związku.

Typ hybrydyzacji	
Liczba wiązań	typu σ
	typu π

Zadanie 2.2. (0-1)

Narysuj wzór elektronowy (tzw. kreskowy) cząsteczki tiomocznika, jeśli wiesz, że jest on analogiem mocznika, w którym atom tlenu został zastąpiony atomem siarki.

Zadanie 3. (0-2)

Przeprowadzono doświadczenie, w którym próbkę wodorosiarcznanu(IV) potasu o masie 18 g poddano termicznemu rozkładowi, który opisuje poniższe równanie reakcji:

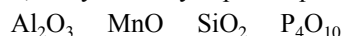


Eksperyment przerwano, gdy łączna liczba atomów tlenu obecnych w związkach o budowie jonowej była równa $1,71 \cdot 10^{23}$.

Oblicz, jaki procent początkowej ilości wodorosiarcznanu(IV) potasu uległ rozkładowi do momentu przerwania doświadczenia. Wynik podaj z dokładnością do jedności.

Zadanie 4. (0-2)

Uczeń otrzymał zadanie zbadania właściwości kilku tlenków, których wzory zapisano poniżej.

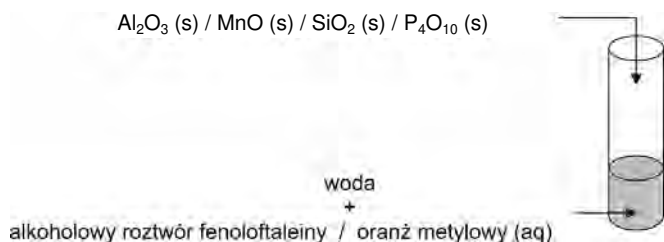


W czasie wykonywania doświadczeń popełnił kilka błędów, co ostatecznie doprowadziło go do postawienia fałszywej hipotezy:

Wszystkie analizowane tlenki nie reagują z wodą.

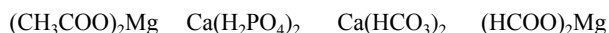
Zaprojektuj doświadczenie, które dowiedzie, że postawiona przez ucznia hipoteza jest fałszywa. Uzupełnij schemat doświadczenia – **podkreśl wzór jednego tlenku oraz jeden ze wskaźników (alkoholowy roztwór fenolofaleiny lub oranż metylowy), który udowodni, że zaszła reakcja chemiczna, oraz napisz w formie cząsteczkowej równanie zachodzącej reakcji chemicznej.**

Schemat doświadczenia:



Zadanie 5.

Poniżej zapisano wzory kilku soli dobrze rozpuszczalnych w wodzie:



Zadanie 5.1 (0-1)

Diwodorofosforan(V) wapnia wchodzi w skład superfosfatu, stosowanego jako nawóz sztuczny obniżający pH gleby.

Napisz w formie jonowej skróconej równanie reakcji odpowiedzialnej za zdolność diwodorofosforanu(V) wapnia do obniżania pH gleby.

Zadanie 5.2. (0-2)

Jeden z anionów znajdujących się w wymienionych powyżej solach może w roztworach wodnych pełnić rolę zarówno kwasu, jak i zasady Brønsteda. O anionie tym wiadomo ponadto, że w obecności mocnych kwasów rozkłada się z wydzieleniem bezbarwnego i bezwonnego gazu.

Napisz dwa równania reakcji omawianego anionu z jedną cząsteczką wody, w których pełni on rolę kwasu (równanie I) oraz rolę zasady (równanie II).

Równanie I (anion pełni rolę kwasu):



Równanie II (anion pełni rolę zasady):



Zadanie 5.3. (0-1)

Przygotowano dwa wodne roztwory o identycznym stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$:

- I. roztwór octanu magnezu,
- II. roztwór mrówczanu magnezu.

Pomiar pH tych roztworów wykazał, że pH roztworu I jest wyższe od pH roztworu II.

Wyjaśnij krótko, dlaczego pH roztworu I jest wyższe od pH roztworu II.

Zadanie 6.

W czasie ochładzania nasyconego roztworu węglanu sodu może on krystalizować z roztworu w postaci soli uwodnionych o wzorach: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ czy $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bezwodny Na_2CO_3 otrzymuje się natomiast poprzez ogrzewanie soli uwodnionych.

Zadanie 6.1. (0-2)

Roztwór węglanu sodu o masie 120 g i stężeniu procentowym równym 25,0% ochładzano. Na skutek tego zabiegu z roztworu wykrystalizowało 30 g pewnej soli uwodnionej, a stężenie roztworu spadło do wartości 18,1%.

Dokonaj odpowiednich obliczeń i ustal wzór hydratu ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lub $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), który wykrystalizował z opisanego roztworu.

Zadanie 6.2. (0-1)

W czasie lekcji chemii uczniowie ochładzali nasycony roztwór węglanu sodu i obserwowali powolną krystalizację hydratów tej soli. Nauczyciel poprosił, aby każdy z uczniów zaproponował po jednej metodzie, której zastosowanie pozwoli na ponowne rozpuszczenie wykrystalizowanej soli w wodzie.

Oceń, czy poniższe propozycje uczniów pozwolą na ponowne rozpuszczenie wykrystalizowanej soli w wodzie. Zaznacz TAK, jeśli zastosowana metoda pozwoli na rozpuszczenie soli w wodzie, albo NIE – jeśli metoda nie pozwoli na rozpuszczenie soli w wodzie.

1.	Do naczynia z wykrystalizowaną porcją soli należy dolewać wody.	TAK	NIE
2.	Naczynie z wykrystalizowaną solą należy ogrzewać.	TAK	NIE
3.	Zawartość naczynia z wykrystalizowaną solą należy mieszać przecikiem szklanym.	TAK	NIE

Zadanie 7.

Przeprowadzono pewne doświadczenie, w którym zmieszano sole kwasów nieorganicznych z wodnym roztworem substancji X, niebędącej związkami o budowie jonowej. Powstały roztwór o objętości 1 dm^3 zawiera po jednym molu kationów sodu, potasu oraz baru, a także osiem moli jonów chlorkowych. Roztwór ten nie zawiera już więcej jonów pochodzących z dysocjacji soli.

Zadanie 7.1. (0-1)

Określ odczyn roztworu powstałego w wyniku doświadczenia. W tym celu podkreśl odpowiednie słowo w nawiasie.

Odczyn wodnego roztworu jest (zasadowy/obojętny/kwasowy).

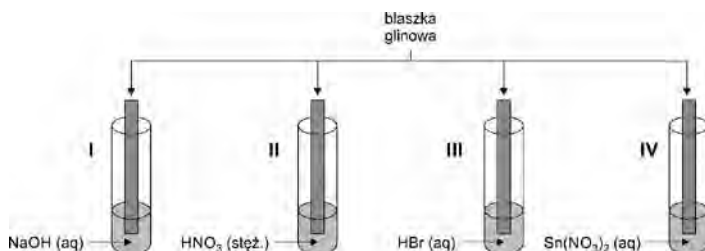
Zadanie 7.2. (0-2)

Do opisanego w informacji wprowadzającej roztworu dodano roztwór Na₂SiO₃. W wyniku zachodzących reakcji chemicznych w probówce powstała mieszanina zawierająca dwie substancje stałe.

Napisz w formie jonowej skróconej dwa równania reakcji chemicznych odpowiedzialnych za powstanie substancji stałych.

Zadanie 8.

Uczeń badał właściwości glinu. W tym celu przeprowadził kilka doświadczeń chemicznych, których schemat prezentuje poniższy rysunek.



Zadanie 8.1. (0-1)

Uzupełnij poniższą tabelę, wpisując przy każdym stwierdzeniu numery wszystkich probówek I-IV, których stwierdzenie to dotyczy lub znak „-” jeżeli dane stwierdzenie nie dotyczy żadnej z probówek I-IV.

Stwierdzenie	Numerы probówek, których dotyczy stwierdzenie
W wyniku zachodzącej reakcji masa blaszki zmalała.	
W wyniku reakcji z probówki wydziela się gaz.	
Na skutek reakcji w probówce wytrąca się osad substancji o budowie jonowej.	

Zadanie 8.2. (0-1)

W dalszej części doświadczenia uczeń postanowił przeprowadzić proces analogiczny do zachodzącego w probówce IV, lecz zamiast azotanu(V) cyny(II) zdecydował się zastosować wodny roztwór azotanu(V) magnezu. W tak przygotowanym zestawie nie obserwował zmian świadczących o zajściu reakcji chemicznej.

Wyjaśnij krótko, dlaczego opisana reakcja chemiczna nie zachodzi.

Zadanie 9.

W pewnych warunkach zachodzi reakcja opisana schematem:



Zadanie 9.1. (0-2)

Napisz w formie jonowej z uwzględnieniem liczby oddawanych lub pobieranych elektronów (zapis jonowo-

elektronowy) równania procesów utleniania i redukcji zachodzących podczas opisanej przemiany.

Równanie procesu utleniania:

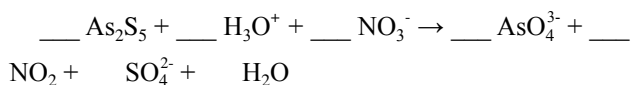
.....

Równanie procesu redukcji:

.....

Zadanie 9.2. (0-1)

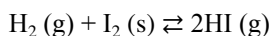
Uzupełnij współczynniki stechiometryczne w poniższym schemacie.



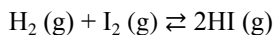
Zadanie 10.

W dwóch reaktorach prowadzono proces syntezy jodowodoru.

W reaktorze A gazowy jodowódor otrzymywano z gazowego wodoru i stałego jodu zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



W reaktorze B gazowy jodowódor otrzymywano z gazowego wodoru i gazowego jodu zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



Po ustaleniu stanu równowagi zawartość obu reaktorów ogrzewano. Zaobserwowano, że ogrzewanie reaktora A powoduje zwiększenie stężenia gazowego jodowodoru, natomiast w czasie ogrzewania reaktora B stężenie jodowodoru maleje.

Zadanie 10.1. (0-1)

Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Zaznacz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

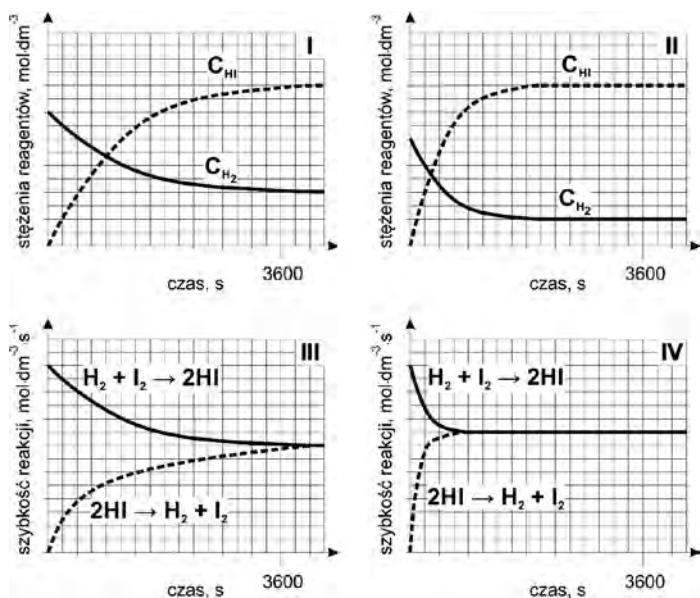
1.	Proces prowadzony w reaktorze A jest procesem egzotermicznym.	P	F
2.	Wprowadzenie dodatkowej porcji stałego jodu do reaktora A po ustaleniu stanu równowagi nie wpłynie na położenie stanu równowagi.	P	F
3.	Zwiększenie ciśnienia panującego w zbiorniku B po ustaleniu stanu równowagi powoduje przesunięcie stanu równowagi reakcji w stronę produktów.	P	F

Zadanie 10.2. (0-1)

Reakcję prowadzoną w reaktorze A zapoczątkowano poprzez wprowadzenie pewnej ilości gazowego wodoru oraz dużego nadmiaru stałego jodu do zbiornika. Zaobserwowano, że w zastosowanych warunkach stan równowagi w zbiorniku ustalił się po około 1 godzinie od momentu

zainicjowania reakcji, a stężenie jodowodoru w stanie równowagi było trzykrotnie większe od stężenia wodoru.

Wpisz do tabeli numer wykresu, który mógłby przedstawiać reakcję zachodzącą w reaktorze A, jeżeli do reakcji zostałby dodatkowo zastosowany katalizator.



Numer wykresu:

Odpowiedzi i komentarze

Schemat punktowania zawiera przykłady poprawnych rozwiązań zadań otwartych. Rozwiązania te określają wyłącznie zakres merytoryczny odpowiedzi i nie są ścisłym wzorcem oczekiwanych sformułowań. Wszystkie merytorycznie poprawne odpowiedzi, spełniające warunki zadania, ocenione są pozytywnie – również te nieprzewidziane jako przykładowe odpowiedzi w schematach punktowania. Odpowiedzi nieprecyzyjne, dwuznacznie, niejasno sformułowane, uznaje się za błędne. Zdający otrzymuje punkty za odpowiedzi, w których została pokonana zasadnicza trudność rozwiązania zadania, np. w zadaniach, w których zdający samodzielnie formułuje odpowiedzi – uogólnianie, wnioskowanie, uzasadnianie; w zadaniach doświadczalnych – zaprojektowanie eksperymentu; w rachunkowych – zastosowanie poprawnej metody łączącej dane z szukaną.

- Zdający otrzymuje punkty tylko za poprawne rozwiązania, precyzyjnie odpowiadające poleceniom zawartym w zadaniach.
- Gdy do jednego polecenia zdający podaje kilka odpowiedzi, z których jedna jest poprawna, a inne – błędne, nie otrzymuje punktów za żadną z nich. Jeżeli zamieszczone w odpowiedzi informacje (również dodatkowe, które nie wynikają z treści polecenia) świadczą o zasad-

niczych brakach w rozumieniu omawianego zagadnienia i zaprzeczają udzielonej poprawnej odpowiedzi, to za taką odpowiedź zdający otrzymuje 0 punktów.

- Rozwiązanie zadania na podstawie błędnego merytorycznie założenia uznaje się w całości za niepoprawne.
- Rozwiązania zadań doświadczalnych (sposoby i wnioski) oceniane są wyłącznie wtedy, gdy projekt doświadczenia jest poprawny, czyli np. prawidłowo zostały dobrane odczynniki. Jeżeli polecenie brzmi: *Zaprojektuj doświadczenie ...*, to w odpowiedzi zdający powinien wybrać właściwy odczynnik z zaproponowanej listy i wykonać kolejne polecenia. Za spostrzeżenia i wnioski będące konsekwencją niewłaściwie zaprojektowanego doświadczenia (np. błędnego wyboru odczynnika) zdający nie otrzymuje punktów. W zadaniach, w których należy dokonać wyboru, każdą formę jednoznacznego wskazania (numer doświadczenia, wzory lub nazwy reagentów) należy uznać za pokonanie zasadniczej trudności tego zadania.
- W rozwiązaniach zadań rachunkowych oceniane są: metoda (przedstawiony tok rozumowania), wykonanie obliczeń i podanie wyniku z jednostką i odpowiednią dokładnością.
- Wynik liczbowy wielkości mianowanej podany bez jednostek lub z niepoprawnym ich zapisem jest błędny.
- Jeżeli polecenie brzmi: *Napisz równanie reakcji w formie ...*, to w odpowiedzi zdający powinien napisać równanie reakcji w podanej formie, z uwzględnieniem bilansu masy i ładunku.

Notacja:

- Za napisanie wzorów strukturalnych zamiast wzorów półstrukturalnych (grupowych) lub sumarycznych oraz wzorów półstrukturalnych (grupowych) zamiast sumarycznych nie odejmuje się punktów.
- Zapis „↑”, „↓” w równaniach reakcji nie jest wymagany.
- W równaniach reakcji, w których ustala się stan równowagi, brak „ \rightleftharpoons ” nie powoduje utraty punktów.

Zadanie 1.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 2. Struktura atomu – jądro i elektrony. Zdający: 4) określa przynależność pierwiastków do bloków konfiguracyjnych: <i>s</i> , <i>p</i> i <i>d</i> układu okresowego (konfiguracje elektronów walencyjnych); 5) wskazuje na związek pomiędzy budową atomu a położeniem pierwiastka w układzie okresowym.

Poprawna odpowiedź: Nr okresu: 4, symbol bloku konfiguracyjnego: d

1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 1.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 2. Struktura atomu – jądro i elektrony. Zdający: 2.3) zapisuje konfiguracje elektronowe atomów pierwiastków do Z=36 [...], uwzględniając rozmieszczenie elektronów na podpowłokach (zapisy konfiguracji: pełne [...]).

Poprawna odpowiedź: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$;
1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 1.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 1. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna. Zdający: 1.3) oblicza masę atomową pierwiastka na podstawie jego składu izotopowego [...].

Przykład poprawnego rozwiązania:

Liczba masowa najcięższego izotopu: $26 + (26+6) = 58 \Rightarrow$
liczby masowe pozostałych izotopów: 57, 56, 54

$$m_{at,sr} = \frac{0,282\% \cdot 58u + 2,119\% \cdot 57u + 91,754\% \cdot 56u + 5,845\% \cdot 54u}{100\%} \approx 55,9u$$

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 2.1. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 3. Wiązania chemiczne. Zdający: 3.5) rozpoznaje typ hybrydyzacji (sp , sp^2 , sp^3) [...]. 3.6) określa typ wiązania (σ i π) w prostych cząsteczka

Poprawna odpowiedź:

Typ hybrydyzacji	dygonałna	
Liczba wiązań	typu σ	2
	typu π	2

Schemat punktowania:

2 pkt – poprawne określenie typu hybrydyzacji oraz poprawne zapisanie liczby wiązań σ oraz liczby wiązań π ,
1 pkt – poprawne określenie typu hybrydyzacji oraz niepoprawne zapisanie liczby wiązań σ lub liczby wiązań π /

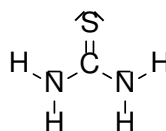
niepoprawne określenie typu hybrydyzacji oraz poprawne zapisanie liczby wiązań σ i liczby wiązań π ,
0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Uwaga: wskazanie hybrydyzacji sp zamiast dygonałnej uznaje się za błędną odpowiedź

Zadanie 2.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 14. Związki organiczne zawierające azot. Zdający: 14.9) analizuje budowę cząsteczki mocznika 3. Wiązania chemiczne. Zdający: 3.4) zapisuje wzory elektronowe typowych cząsteczek związków kowalencyjnych i jonów, z uwzględnieniem wiązań koordynacyjnych [...].

Poprawna odpowiedź:



Uwaga: Kształt i ułożenie w przestrzeni nie jest przedmiotem oceny.

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi

Zadanie 3. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 1. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna. Zdający: 1.5) dokonuje interpretacji jakościowej i ilościowej równania reakcji w ujęciu molowym, masowym i objętościowym (dla gazów); 1.6) wykonuje obliczenia z uwzględnieniem wydajności reakcji i mola dotyczące: mas substratów i produktów (stechiometria wzorów i równań chemicznych), objętości gazów w warunkach normalnych.

Przykład poprawnego rozwiązania:

$$1 \text{ mol KHSO}_3 \text{ — } 120 \text{ g KHSO}_3 \text{ — } 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomów O}$$

$$18 \text{ g KHSO}_3 \text{ — } x,$$

$$x = 2,71 \cdot 10^{23} \text{ atomów O}$$

W przeprowadzonym doświadczeniu w czasie rozkładu wodorosiarczanu(IV) potasu liczba atomów tlenu w związkach o budowie jonowej zmniejsza się o:

$$2,71 \cdot 10^{23} - 1,71 \cdot 10^{23} = 1 \cdot 10^{23} = 10^{23}$$

Związkami o budowie jonowej są KHSO_3 i K_2SO_3 ; podczas przeprowadzania doświadczenia rozkład 2 moli KHSO_3

wiąże się ze zmniejszeniem liczby atomów tlenu w związkach o budowie jonowej o 3 mole, czyli: $3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ atomów O.

$$\begin{aligned} 2 \text{ mol KHSO}_3 &- 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomów O} \\ y &- 1 \cdot 10^{23} \text{ atomów O,} \end{aligned}$$

$y = 0,11$ mol KHSO_3 (liczba moli wodorosiarczynu(IV) potasu, który uległ rozkładowi)

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol KHSO}_3 &- 120 \text{ g} \\ 0,11 \text{ mol KHSO}_3 &- z, \\ z &= 13,2 \text{ g} \end{aligned}$$

Rozkładowi uległo 0,11 mol KHSO_3 , co stanowi $(13,2/18) \cdot 100\% = 73\%$ początkowej ilości wodorosiarczynu(IV) potasu.

Jeżeli zdający jako wynik obliczenia „y” przyjął 0,111 mol KHSO_3 , w konsekwencji jako „z” otrzymał masę KHSO_3 , który uległ rozkładowi, równą 13,3 g i ostatecznie wynik procentowy rozkładu KHSO_3 jest równy 74%.

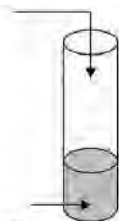
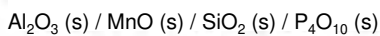
Schemat punktowania:

- 2 pkt – zastosowanie poprawnej metody, poprawne wykonanie obliczeń,
- 1 pkt - zastosowanie poprawnej metody i popelnienie błędów rachunkowych prowadzących do błędnego wyniku liczbowego lub zastosowanie poprawnej metody i zapisanie wyniku ze złą dokładnością,
- 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 4. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	8. Nietale. Zdający: 8.9) opisuje typowe właściwości chemiczne tlenków pierwiastków o liczbach atomowych od 1 do 30, w tym zachowanie wobec wody, kwasów i zasad; zapisuje odpowiednie równania reakcji; 8.10) klasyfikuje tlenki ze względu na ich charakter chemiczny (kwasowy, zasadowy, amfoteryczny i obojętny); planuje i wykonuje doświadczenie, którego przebieg pozwoli wykazać charakter chemiczny tlenku;

Poprawna odpowiedź:

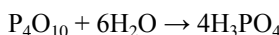


woda

+

alkoholowy roztwór fenolftaleiny / oranż metylowy (aq)

Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:



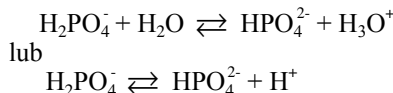
Schemat punktowania:

- 2 pkt – poprawny wybór odczynników oraz poprawne zapisanie równania reakcji,
- 1 pkt – poprawny wybór odczynników oraz błędne zapisanie równania reakcji lub jego brak,
- 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 5.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny 6. Kwasy i zasady. Zdający: 6. 8) interpretuje wartość pH [...] produktów występujących w życiu codziennym człowieka [...]; IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 4. Kinetyka i statyka chemiczna. Zdający: 4.9) interpretuje wartości [...] pH [...]; 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.8) uzasadnia (ilustrując równaniami reakcji) przyczynę kwasowego odczynu roztworów kwasów [...] oraz odczynu niektórych roztworów soli (hydroliza);

Poprawna odpowiedź:



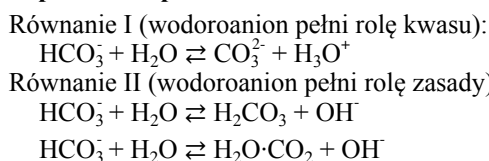
Schemat punktowania:

- 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 5.2. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 4. Kinetyka i statyka chemiczna. 4.8) klasyfikuje substancje do kwasów lub zasad zgodnie z teorią Brönsteda - Lowry'ego; 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.8) uzasadnia (ilustrując równaniami reakcji) przyczynę kwasowego odczynu roztworów kwasów, [...] oraz odczynu niektórych roztworów soli (hydroliza);

Poprawna odpowiedź:



- Schemat punktowania:** 2 pkt – poprawna zapisanie obu równań, 1 pkt – poprawna zapisanie tylko jednego z równań, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 5.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 4. Kinetyka i statyka chemiczna. Zdający: 4.9) interpretuje wartości [...] pH [...]; 4.10) porównuje moc elektrolitów na podstawie wartości ich stałych dysocjacji. 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.8) uzasadnia [...] przyczynę [...] odczynu niektórych roztworów soli (hydroliza). 6. Kwasy i zasady. Zdający: 6.8) interpretuje wartość pH [...]. 8. Niemetale. Uczeń: 11) klasyfikuje poznane kwasy ze względu na [...] moc [...];

Przykład poprawnej odpowiedzi:

Kwas octowy jest kwasem słabszym od kwasu mrówkowego (ma niższą wartość stałej dysocjacji), więc sól tego kwasu z tą samą zasadą będzie ulegać hydrolizie anionowej w większym stopniu niż sól kwasu mrówkowego.

Uwaga: Udzielenie odpowiedzi „Kwas octowy jest kwasem słabszym od kwasu mrówkowego (ma niższą wartość stałej dysocjacji).” jest niewystarczające. Odpowiedź taka jest uznawana za niepoprawną.

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi

Zadanie 6.1. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 1. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna. Zdający: 1.1) stosuje pojęcie mola (w oparciu o liczbę Avogadra); 1.4) ustala wzór empiryczny i rzeczywisty związku chemicznego [...]. 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.2) wykonuje obliczenia związane z przygotowaniem, rozcieńczeniem i zatężaniem roztworów z zastosowaniem pojęć stężenie procentowe i molowe;

Przykład poprawnego rozwiązania:

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{roztworu}} = 120 \text{ g}, c_p = 25\% \Rightarrow m_{\text{węglanu sodu}} = 0,25 \cdot 120 \text{ g} = 30 \text{ g}$$

$$m_{\text{roztworu}}' = (120 - 30) \text{ g} = 90 \text{ g}, c_p' = 18,1\% \Rightarrow m_{\text{węglanu sodu}}' = 0,181 \cdot 90 \text{ g} = 16,29 \text{ g}$$

$$m_{\text{węglanu sodu, który wykrystalizował}} = (30 - 16,29) \text{ g} = 13,71 \text{ g} \Leftrightarrow n_{\text{węglanu sodu, który wykrystalizował}} = 13,71 \text{ g} / (106 \text{ g/mol}) = 0,13 \text{ mol}$$

$$m_{\text{wody hydratacyjnej w wykrystalizowanym hydracie}} = (30 - 13,71) \text{ g} = 16,29 \text{ g} \Leftrightarrow$$

$$n_{\text{wody hydratacyjnej w wykrystalizowanym hydracie}} = 16,29 \text{ g} / (18 \text{ g/mol}) = 0,91 \text{ mol}$$

$$n_{\text{węglanu sodu}} : n_{\text{wody}} = 0,13 : 0,91 = 1:7$$

Wzór hydratu: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Schemat punktowania: 2 pkt – zastosowanie poprawnej metody, poprawne wykonanie obliczeń; 1 pkt - zastosowanie poprawnej metody i popełnienie błędów rachunkowych prowadzących do błędnego rozwiązania; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 6.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny 5. Woda i roztwory wodne. Zdający: 5.1) bada zdolność do rozpuszczania się różnych substancji w wodzie; 5.3) planuje i wykonuje doświadczenia wykazujące wpływ różnych czynników na szybkość rozpuszczania substancji stałych w wodzie; 5.4) opisuje różnice pomiędzy roztworem [...] nasyconym i nienasyconym;

Poprawna odpowiedź:

1.	Do naczynia z wykrystalizowaną porcją soli należy dolewać wody.	<u>TAK</u>	NIE
2.	Naczynie z wykrystalizowaną solą należy ogrzewać.	<u>TAK</u>	NIE
3.	Zawartość naczynia z wykrystalizowaną solą należy mieszać przecikiem szklanym.	TAK	<u>NIE</u>

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 7.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny 6. Kwasy i zasady. Zdający: 6.8) interpretuje wartość pH w ujęciu jakościowym (odczyn kwasowy, zasadowy, obojętny); [...]; IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.8) uzasadnia (ilustrując równaniami reakcji) przyczynę kwasowego odczynu roztworów kwasów [...]

Poprawna odpowiedź:

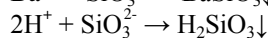
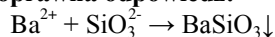
Odczyn wodnego roztworu w probówce jest (zasadowy/ obojętny/kwasowy).

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

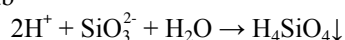
Zadanie 7.2. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny: 7. Sole. Zdający: 7.5) wyjaśnia pojęcie reakcji strąceniowej; [...] pisze odpowiednie równania reakcji w sposób cząsteczkowy i jonowy; na podstawie tabeli rozpuszczalności soli i wodorotlenków wnioskuje o wyniku reakcji strąceniowej; IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.11) projektuje i przeprowadza doświadczenia pozwalające otrzymać różnymi metodami kwasy, wodorotlenki i sole.

Poprawna odpowiedź:



lub



Schemat punktowania: 2 pkt – poprawna zapisanie dwóch równań w formie jonowej skróconej, 1 pkt – poprawne zapisanie jednego równania w formie jonowej skróconej, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi

Zadanie 8.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 7. Metale. Zdający: 7.4) opisuje właściwości fizyczne i chemiczne glinu; 7.5) przewiduje kierunek przebiegu reakcji metali z kwasami i z roztworami soli, na podstawie danych zawartych w szeregu napięciowym metali.

Poprawna odpowiedź:

Stwierdzenie	Numery probówek, których dotyczy stwierdzenie
W wyniku zachodzącej reakcji masa blaszki zmalała.	I, III
W wyniku reakcji z probówki wydziela się gaz.	I, III
Na skutek reakcji w probówce wytrąca się osad substancji o budowie jonowej.	—

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 8.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 7. Metale. Zdający: 7.4) opisuje właściwości fizyczne i chemiczne glinu; 7.5) przewiduje kierunek przebiegu reakcji metali z kwasami i z roztworami soli, na podstawie danych zawartych w szeregu napięciowym metali.

Przykłady poprawnej odpowiedzi:

Glin jest metalem mniej aktywnym chemicznie od magnezu, (a zatem nie ma zdolności do wypierania jonów Mg^{2+} z wodnego roztworu) lub

glin jest metalem o wyższej wartości potencjału redoks od magnezu, (a zatem nie ma zdolności do wypierania jonów Mg^{2+} z wodnego roztworu).

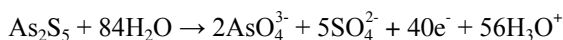
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 9.1. (0-2)

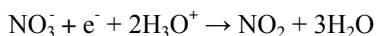
Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 6. Reakcje utleniania i redukcji. Zdający: 6.3) wskazuje utleniacz, reduktor, proces utleniania i redukcji w podanej reakcji redoks. 6.5) stosuje zasady bilansu elektronowego – dobiera współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji utleniania i redukcji (w formie [...] jonowej).

Poprawna odpowiedź:

Równanie procesu utleniania:



Równanie procesu redukcji:

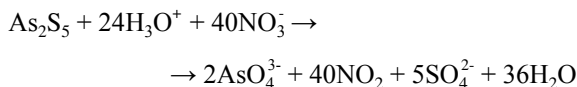


Schemat punktowania: 2 pkt – poprawne napisanie w formie jonowo-elektronowej obu równań, 1 pkt – poprawne napisanie w formie jonowo-elektronowej tylko jednego równania, 0 pkt – inna odpowiedź lub brak odpowiedzi

Zadanie 9.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 6. Reakcje utleniania i redukcji. Zdający: 6.5) stosuje zasady bilansu elektronowego – dobiera współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji utleniania i redukcji (w formie [...] jonowej).

Poprawna odpowiedź:



Schemat punktowania: 1 pkt – poprawne uzupełnienie współczynników stechiometrycznych, 0 pkt – inna odpowiedź lub brak odpowiedzi.

Zadanie 10.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 4. Kinetyka i statyka chemiczna. Zdający: 4.3) stosuje pojęcia: egzoenergetyczny, endoenergetyczny, energia aktywacji do opisu efektów energetycznych przemian; 4.4) interpretuje zapis $\Delta H < 0$ i $\Delta H > 0$ do określenia efektu energetycznego reakcji; 4.7) stosuje regułę przekory do jakościowego określenia wpływu zmian temperatury, stężenia reagentów i ciśnienia na układ pozostający w stanie równowagi dynamicznej;

Poprawna odpowiedź:

1.	Proces prowadzony w reaktorze A jest procesem egzotermicznym.	P	<u>F</u>
2.	Wprowadzenie dodatkowej porcji stałego jodu do reaktora A po ustaleniu stanu równowagi nie wpłynie na położenie stanu równowagi.	<u>P</u>	F
3.	Zwiększenie ciśnienia panującego w zbiorniku B po ustaleniu stanu równowagi powoduje przesunięcie stanu równowagi reakcji w stronę produktów.	P	<u>F</u>

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 10.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 4. Kinetyka i statyka chemiczna. Zdający: 4.5) przewiduje wpływ: stężenia substratów, obecności katalizatora, [...] na szybkość reakcji [...]; 4.6) wykazuje się znajomością i rozumieniem pojęć: stan równowagi dynamicznej i stała równowagi [...].

Poprawna odpowiedź: IV.

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź, 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi

Dr Karol Dudek-Różycki

Dr Michał Płotek

Mgr Tomasz Wichur

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

maturauj@chemia.uj.edu.pl

Wybrane przykłady ilustrujące potencjał dydaktyczny zagadnień związanych z prawem Avogadra – część 2

W pierwszej części naszego opracowania [1], poświęconego prawu Avogadra, zamieściliśmy rozważania dotyczące objętości molowej i gęstości gazów doskonałych, zilustrowane przykładami dla substancji w stanie gazowym – pierwiastków, związków chemicznych, a także ich mieszanin (powietrze) w różnych warunkach temperatury i ciśnienia. W części drugiej omówimy inne wybrane zagadnienia, powiązane z prawem Avogadra i modelem gazu doskonałego, tj. prawo Daltona, zależność między budową drobin pierwiastków w stanie gazowym i ich gęstością oraz problematykę stechiometrycznych stosunków objętościowych w reakcjach chemicznych, w których zarówno substraty, jak i produkty znajdują się w stanie gazowym.

Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

Ciśnienia cząstkowe i prawo Daltona

Dla każdego z gazów wchodzących w skład mieszaniny można określić ciśnienie cząstkowe (parcjalne), definiując je jako ciśnienie wywierane przez ten gaz, gdyby sam znajdował się w zbiorniku w tych samych warunkach, w jakich znajduje się mieszanina [2, 3, 4, 5, 6]. Oznacza to, że rozpatrujemy ciśnienie cząstkowe jako efekt pochodzący od zderzeń n moli drobin wyłącznie tego gazu ze ściankami naczynia o danej objętości V i w ustalonej temperaturze T . Według prawa Daltona, sformułowanego w 1801 r., całkowite ciśnienie mieszaniny gazów jest równe sumie ciśnień cząstkowych jej składników. Prawo to może być spełnione ściśle przez gazy doskonałe, z doświadczenia jednak wiadomo, że stosuje się do niego wiele mieszanin gazów rzeczywistych, o ile ich składniki nie reagują ze sobą [5]. Warunek ten spełnia np. powietrze.

Aby definicja ciśnienia cząstkowego była słuszna dla dowolnego gazu, może ono być określone nieco inaczej, tj. jako iloczyn ciśnienia całkowitego (p) i ułamka molowego tego gazu (x_i) w mieszaninie [4, 7]

$$p_i = x_i \cdot p$$

gdzie $x_i = n_i/n$, a n_i – liczba moli składnika i w mieszaninie.

Co istotne, obie powyższe definicje nie są równoważne i tylko dla gazu doskonałego, obecnego w ilości n_i moli w mieszaninie, jego ciśnienie obliczone z iloczynu $x_i \cdot p$ jest równe ciśnieniu wywieranemu przez identyczną liczbę moli tego gazu, gdyby sam wypełniał ten zbiornik, co

zawierająca go mieszanina pod całkowitym ciśnieniem p [4, 7]. Prawo Daltona w odniesieniu do ciśnień cząstkowych przyjętych wg drugiej z podanych definicji stosuje się ściśle do dowolnej mieszaniny gazowej, gdyż na mocy definicji ułamka molowego suma ułamków molowych wszystkich składników w układzie jest równa jedności [4, 7]. Natomiast obserwowane odstępstwa gazów rzeczywistych od prawa Daltona w jego oryginalnym sformułowaniu mają swoje źródło w istnieniu sił międzydrobinowych gazu, które nie mogą być oczywiście traktowane jako nieoddziałujące ze sobą punkty materialne.

Jednym z przykładów zastosowania prawa Daltona jest obliczanie ilości gazu zbieranego do naczynia początkowo wypełnionego wodą. Wydzielający się w badanym procesie gaz wypiera stopniowo z naczynia pewną ilość wody, zbierając się nad jej powierzchnią¹⁾. Objętość substancji w fazie gazowej w temperaturze eksperymentu zależy od zewnętrznego ciśnienia atmosferycznego, ale także od ciśnienia cząstkowego (prężności) pary wodnej, znajdującej się w równowadze z wodą ciekłą w tej temperaturze, toteż warunek równowagi ciśnienia panującego w naczyniu i ciśnienia atmosferycznego musi uwzględniać zarówno ciśnienie cząstkowe zbieranego gazu (p_g), jak i pary wodnej (p_{pw}) [5, 8]:

$$p_{atm} = p_g + p_{pw}$$

Stąd:

$$p_g = p_{atm} - p_{pw}$$

¹⁾ przypadek dotyczy takiego gazu, który jest słabo rozpuszczalny w wodzie oraz nie reaguje chemicznie z wodą.

Korzystając z równania stanu gazu można następnie powiązać obliczone ciśnienie cząstkowe zebranego gazu ze zmierzoną objętością fazy gazowej w naczyniu (V) i wyznaczyć ilość tego gazu. Na przykład, z równania Clapeyrona (czyli przyjmując założenie o gazie doskonałym) [5, 8]:

$$p_g V = n_g RT$$

wynika zależność:

$$n_g = (p_g V)/(RT)$$

W sytuacji, gdy znana jest budowa chemiczna, w tym masa molowa wydzielonego gazu (M_g), można obliczyć jego masę ze wzoru:

$$m_g = (p_g VM_g)/(RT)$$

Warto też wspomnieć w tym miejscu, że podanie ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu (wyrażonego w tych samych jednostkach, co ciśnienie atmosferyczne, tj. zwykle w hPa) jest jednym ze sposobów określania wilgotności powietrza w danych warunkach [9, 10]. Maksymalne w danej temperaturze ciśnienie cząstkowe pary wodnej to ciśnienie nasycenia, odpowiadające takiej ilości wody w stanie gazowym, jaka w tej temperaturze znajduje się w równowadze z wodą w postaci ciekłej, obecną np. w kroplach chmurowych lub nad powierzchnią zbiornika wodnego. Stosunek aktualnego ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu do jej ciśnienia nasycenia w tej samej temperaturze (nad powierzchnią płaską) nazywamy wilgotnością względną powietrza w danej temperaturze; jest to właśnie definicja wilgotności powietrza, którą – podawaną w procentach – znamy np. z prognoz pogody. Ponieważ ciśnienie nasycenia powietrza parą wodną jest rosnącą funkcją temperatury, to maksymalna zawartość pary wodnej w gorącej masie powietrza jest większa niż w mroźnej masie powietrza. Jednocześnie, w różnych temperaturach tej samej wilgotności względnej odpowiadają inne rzeczywiste wartości ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu [9, 10].

Budowa drobin a gęstość pierwiastków w stanie gazowym

Przyglądając się danym z Tabeli 3 w pierwszej części naszego opracowania [1], możemy zauważyć znaczną różnicę gęstości gazów: fluoru i neonu, przy bardzo zbliżonych masach atomowych tych pierwiastków, z drugiej zaś strony dostrzegamy podobieństwo wartości liczbowych gęstości fluoru i argonu, przy ich masach atomowych różniących się aż dwukrotnie. Prawidłowości te można wytłumaczyć posługując się wiedzą chemiczną: fluor tworzy dwuatomowe cząsteczki F_2 , zaś gazy szlachetne, takie jak neon i argon, nie tworzą cząsteczek i występują w postaci atomowej.

Ponieważ gęstość gazu o określonej wartości objętości molowej (V_{mol}), stałej w konkretnych warunkach temperatury i ciśnienia, zależy od budowy drobin, to jeśli pierwiastek – poniżej oznaczony symbolicznie jako A – tworzy

cząsteczki typu A_x , jego gęstość w stanie gazowym, w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem, jest w modelu gazu doskonałego opisana zależnością:

$$d = M_{A_x}/V_{mol} = (x \cdot M_A)/V_{mol}$$

Zatem gdy dla pierwiastka w stanie gazowym znana jest jego gęstość i objętość molowa w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem oraz masa atomowa (a zatem i masa molowa), można wykorzystać te dane eksperymentalne w celu wyznaczenia liczby atomów w pojedynczej drobinie, posługując się wzorem:

$$x = (d \cdot M_A)/V_{mol}$$

Przykłady rachunkowe tego typu są znane w literaturze dydaktycznej, np. dla par fosforu i arsenu otrzymujemy $x = 4$ (cząsteczki czteroatomowe P_4 i As_4), zaś dla siarki $x = 8$ (cząsteczki ośmioatomowe S_8) [11, 12]. Poniżej zilustrujemy tę problematykę rozważając przypadek tlenu i ozonu.

Aby ustalić, z ilu atomów składają się cząsteczki obu odmian alotropowych pierwiastka o masie atomowej równej 16 u, wykorzystajmy eksperymentalne wartości gęstości (dla $T = 298,15$ K i $p = 101\,325$ Pa) gazowego tlenu ($d = 1,309$ g/dm³) i ozonu ($d = 1,964$ g/dm³) [9, 10].

Otrzymane wyniki:

$$\text{Tlen: } x = (1,309 \cdot 24,4)/16,00 \approx 2$$

$$\text{Ozon: } x = (1,964 \cdot 24,4)/16,00 \approx 3$$

znajdują potwierdzenie w ustalonym doświadczalnie fakcie występowania tych gazów w postaci cząsteczek O_2 i O_3 . Podkreślmy raz jeszcze, że w powyższym przykładzie wartość 24,4 dm³/mol reprezentuje objętość molową gazu doskonałego w podanych warunkach temperatury i ciśnienia (298,15 K, 101 325 Pa), do których odnoszą się także eksperymentalne gęstości tych gazów. Dysponując wartościami ich gęstości dla innych warunków niż powyższe, musimy, korzystając z tych wzorów, posłużyć się wartością objętości molowej odpowiadającą tym konkretnym, nowym warunkom [11].

Innym wariantem rozwiązania tego problemu fizykochemicznego dla ozonu jest ułożenie proporcji z wykorzystaniem stosunku gęstości tych gazów dla tych samych warunków temperatury i ciśnienia:

$$\begin{aligned} x_{ozon} / x_{tlen} &= [(d_{ozon} \cdot M_O)/V_{mol}]/[(d_{tlen} \cdot M_O)/V_{mol}] \\ &= d_{ozon} / d_{tlen} \end{aligned}$$

a następnie skorzystanie z posiadanej już wiedzy, że tlen tworzy cząsteczki dwuatomowe. Zatem dla temperatury 298,15 K i ciśnienia 101 325 Pa otrzymujemy równość:

$$x_{ozon} = 2 \cdot (d_{ozon} / d_{tlen}) = 2 \cdot (1,964/1,309) \approx 3$$

Możemy posłużyć się wartościami gęstości w warunkach innych niż w poprzednim przypadku, ale zawsze identycznych dla obu gazów. Na przykład, w warunkach normalnych tlen ma gęstość 1,429 g/dm³, natomiast ozon 2,220 g/dm³, stąd:

$$x_{ozon} = 2 \cdot (d_{ozon} / d_{tlen}) = 2 \cdot (2,220/1,429) \approx 3$$

W ogólności trzeba zatem pamiętać, że zawsze musimy znać konkretne wartości temperatury i ciśnienia, gdy wykorzystujemy do obliczeń lub porównań dane źródłowe o gęstości substancji w stanie gazowym. Ponadto w wielu tablicach można spotkać także dodatkowe dane o gęstości substancji występującej wprawdzie w warunkach normalnych jako gaz (np. wodór, azot), ale odnoszące się do cieczy w jej temperaturze wrzenia [4, 13]. Informacja o warunkach temperatury i ciśnienia musi znajdować się w każdym rzetelnym zestawieniu wartości liczbowych wielkości fizykochemicznych charakteryzujących różne substancje i należy zawsze zwracać na nią uwagę przy korzystaniu z danych tablicowych oraz tworzeniu własnych porównań tego typu.

Nie należy też oczywiście zapominać o wyrażaniu gęstości i objętości molowej gazów w odpowiednich jednostkach, aby otrzymać poprawny końcowy wynik liczbowy. Jest to o tyle istotne, że zwykle gęstość i objętość molowa substancji w stanie gazowym podawana jest, odpowiednio: w g/dm^3 oraz dm^3/mol , w przeciwieństwie do analogicznych wielkości dla cieczy i ciał stałych, na ogół wyrażanych w g/cm^3 lub kg/m^3 oraz w cm^3/mol . Przeoczenie powyższych faktów może być źródłem nieoczekiwanego i nieraz trudnego do natychmiastowego zidentyfikowania błędu rachunkowego w obliczeniach.

Wspomnijmy także, że w zbiorach zadań zdarzają się niezręcznie sformułowane pytania, których autorzy domyślnie oczekują posłużenia się objętością molową gazu w warunkach normalnych, podczas gdy w samej treści zadania brak jest jasności co do uzasadnienia przyjęcia takiego założenia lub też wydaje się ono wręcz sprzeczne z danymi w zadaniu. Spotkaliśmy się bowiem w literaturze dydaktycznej [14] z poleceniami dotyczącymi wykonania przez ucznia przeliczenia objętości substancji gazowej na jej ilość lub masę bez podania przez autorów warunków temperatury i ciśnienia, do jakich odnoszą się wartości liczbowe, przy czym dana w treści zadania objętość naczynia reakcyjnego (4 dm^3) była mniejsza niż objętość produktu gazowego ($4,48 \text{ dm}^3$) wydzielającego się w opisywanej reakcji chemicznej, przebiegającej w tym naczyniu.

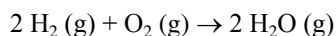
Bystry uczeń dostrzega tego typu niejasności i ma świadomość samego faktu niespójności polecenia z danymi w zadaniu, ale często nie jest w stanie samodzielnie podać poprawnego rozwiązania problemu. W omawianym przykładzie autorzy zadania najprawdopodobniej oczekiwali, że objętość gazu zostanie przeliczona – z wykorzystaniem wartości objętości molowej w warunkach normalnych – na liczbę moli, a następnie wartość ta posłuży do obliczenia stężenia molowego substancji w reaktorze o podanej w zadaniu objętości. Jednak brak takiej informacji w poleceniu wraz z podaną jedynie niezmienną objętością naczynia, uczynił to zadanie raczej tylko formalnym ćwiczeniem obliczeniowym na mechaniczne podstawienie wartości liczbowej do wzoru, bez troski o realia opisywanego eksperymentu i głębszą refleksję nad sensem fizycznym samych rachunków i ich wyniku liczbowego.

„2 + 1 = 2” czyli Avogadro kontra Gauss i stechiometryczne stosunki objętościowe

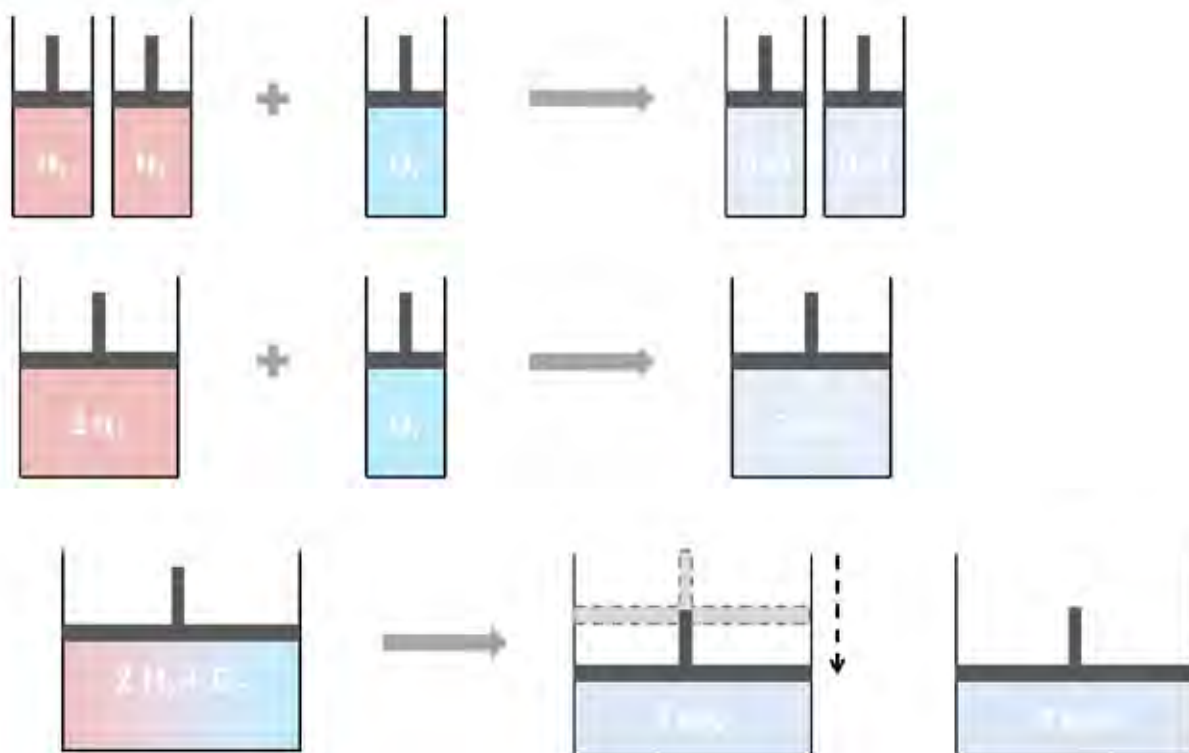
Historycznie wcześniejsze od hipotezy Avogadra (1811 r.) było sformułowane w 1808 r. przez Gay-Lussaca prawo stosunków objętościowych, głoszące, że w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury objętości reagujących ze sobą substancji gazowych mają się do siebie jak małe liczby całkowite [2, 6]. Miało ono charakter empiryczny, jednak w świetle późniejszej wiedzy o gazach może być, podobnie jak prawo Avogadra, uzasadnione w ramach modelu gazu doskonałego. W konsekwencji, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury proporcje ilościowe reagentów gazowych, wyrażone w molach, są tożsame z odpowiednimi proporcjami objętościowymi. Stąd też ich objętościowe i molowe stosunki stechiometryczne są takie same, tj. równe liczbom określonym przez współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji chemicznej. Podobnie jak w przypadku porównywania objętości molowych, konieczne jest spełnienie wymogu jednakowych wartości temperatury i ciśnienia, natomiast nie muszą to być warunki normalne.

Powyższa reguła daje możliwość zarówno przewidywania zmian objętości układu w trakcie reakcji chemicznej, w których reagują lub tworzą się substancje występujące w stanie gazowym w warunkach danej przemiany (co ma np. ogromne znaczenie dla rozważań termodynamicznych, dotyczących efektów energetycznych i entropowych oraz równowag chemicznych, itd.), jak i stwarza podstawy dla eksperymentalnego badania stechiometrii połączeń chemicznych między pierwiastkami, tj. ustalania wzorów związków chemicznych dzięki pomiarom wielkości makroskopowej – objętości [2]. Jest to kolejny przykład funkcjonowania liczby Avogadra jako pomostu między światem mikro- i makro w chemii i w fizyce [15, 16].

Wiemy, że w reakcji wodoru z tlenem stosunek stechiometryczny H_2 do O_2 wynosi 2:1 i dla reagentów gazowych jest on równy stosunkowi objętościowemu. Tworzenie pary wodnej z pierwiastków w stanie gazowym opisuje znane równanie reakcji:



Wyobraźmy sobie zatem dwa naczynia, z których każde zawiera takie same objętości gazowego wodoru (V) oraz jedno naczynie zawierające taką samą objętość gazowego tlenu (V), przy czym założmy, że oba te gazy są doskonałe i znajdują się w identycznych warunkach (Rys. 1a). W tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem ten początkowy układ substratów jest równoważny jednemu naczyniu z tlenem o objętości V i jednemu naczyniu z wodorem o objętości $2V$ (Rys. 1b). Z równania reakcji wiemy, że po całkowitym przereagowaniu substratów, produktem byłaby taka ilość pary wodnej, jaka w identycznych warunkach w stanie końcowym zajmowałaby 2 naczynia o pojemności V (Rys. 1a) lub jedno naczynie o pojemności $2V$ (Rys. 1b). Zakładamy tu niezmiennie brak odstępstw gazów od doskonałości, co – jak pamiętamy – jest tylko



Rysunek 1. Schemat proporcji objęściowych reagentów w reakcji syntezy pary wodnej z gazowego wodoru i tlenu, zmieszanych w stosunku stechiometrycznym.

pewnym przybliżeniem, zwłaszcza dla pary wodnej, dla której nie można całkowicie ignorować oddziaływań międzycząsteczkowych. Po zmieszaniu tych substratów, przy utrzymaniu stałości temperatury i ciśnienia, ich gazowa mieszanina przed zainicjowaniem reakcji chemicznej zajmowałaby naczynie o objętości $3V$ (Rys. 1c). Z kolei po zakończeniu reakcji w tym samym, zamkniętym układzie i po wyrównaniu temperatury gazowego produktu, czyli pary wodnej, do wartości początkowej, stałe ciśnienie zewnętrzne spowodowałoby ruch tłoka, prowadzący do ostatecznego zmniejszenia objętości z $3V$ do $2V$.

Posługując się równaniem Clapeyrona i zakładając równość temperatury i ciśnienia w obu stanach (warunki izotermiczno-izobaryczne) rozważmy stany: początkowy i końcowy powyższego układu gazowego, w którym zaszła reakcja chemiczna. Dla łącznej liczby 3 moli gazowych substratów otrzymujemy:

$$pV_s = 3RT$$

zaś dla 2 moli gazowych produktów:

$$pV_p = 2RT$$

Wynika stąd stosunek objętości produktów do substratów:

$$V_p / V_s = 2/3$$

który jest identyczny z molowym stosunkiem stechiometrycznym.

Widzimy tutaj, że zgodnie z modelem gazu doskonałego i prawem Avogadra objętość naczynia z substratami oraz tego samego naczynia z produktami, w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia, zależy wyłącznie od liczby drobin w stanie gazowym. Natomiast cały chemizm

procesu przejawia się w tym, że właśnie wskutek reakcji chemicznej między gazowym wodorem i gazowym tlenem, liczba owych drobin uległa zmianie, zgodnie z molowym stosunkiem stechiometrycznym reagentów: 2 mole dwuatomowych cząsteczek wodoru przereagowały z 1 molem dwuatomowych cząsteczek tlenu, dając 2 mole pary wodnej.

W podręczniku autorstwa Bożeny Kałuży i Feliksy Kamińskiej [17] przytoczona jest anegdota o tym, jak słynnemu matematykowi Gaussowi, upatrującemu w chemii rolę służebną wobec „królowej nauk”, Avogadro zademonstrował reakcję tworzenia 2 litrów pary wodnej w reakcji spalania 2 litrów gazowego wodoru w 1 litrze gazowego tlenu, ponoc kończąc ów pokaz słowami: „Gdy chemia zechce, potrafi uczynić, że $2 + 1 = 2$ ”.

Spróbujmy bliżej zastanowić się, jak powyższe stwierdzenie Avogadra mogłoby stać się przedmiotem polemicznej analizy dokonanej przez Gaussa w duchu matematycznej ścisłości. Otóż, gdy policzymy wszystkie drobin, otrzymujemy łącznie 3 cząsteczki po stronie substratów (2 dwuatomowe cząsteczki wodoru i 1 dwuatomową cząsteczkę tlenu) oraz 2 cząsteczki wody po stronie produktów. Pozornie, według Avogadra z zacytowanej anegdoty, zachodzi równość „ $3 = 2$ ”. Jednakże precyzyjna i zarazem zgodna z realiami fizykochemicznymi riposta Gaussa mogłaby być oparta na argumentacji przedstawionej poniżej.

Zasady stechiometrii wskazują, że tymi składnikami sumy, które faktycznie spełniają równanie, nie są liczby cząsteczek, lecz liczby atomów poszczególnych pierwiastków i tym samym łączne liczby atomów w zbiorze substratów i produktów. W tym celu przecież każde równanie reakcji chemicznej musi być zbilansowane, zaś procedura

uzupełniania współczynników stechiometrycznych to nic innego, jak właśnie uzgodnienie liczby cząsteczek poszczególnych substancji tak, aby zachowana została sumaryczna liczba atomów, gdyż liczby atomów każdego pierwiastka muszą być identyczne wśród substratów i wśród produktów. Atom jest bowiem tą najmniejszą porcją pierwiastka chemicznego, jaka zostaje zachowana w procesie chemicznym; stanowi on naturalną jednostkę liczności materii, którą posługujemy się w obliczeniach chemicznych.

Zatem bilanse dla atomów pierwiastków występujących w tej reakcji są następujące:

Wodór: 2 razy po 2 atomy H w 2 cząsteczkach wodoru =
2 razy po 2 atomy H w 2 cząsteczkach pary wodnej

Tlen: 2 atomy O w 1 cząsteczce tlenu = 2 razy po 1 atomie O w 2 cząsteczkach pary wodnej

Teraz mamy matematyczne równania typu:

$$4 = 4$$

$$2 = 2$$

i łącznie dla wszystkich atomów

$$6 = 6$$

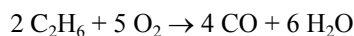


„2 + 1 = 2”



$$\begin{cases} 4 \text{H} = 4 \text{H} \\ 2 \text{O} = 2 \text{O} \end{cases}$$

Inna przykładowa reakcja chemiczna to spalanie etanu w tlenie do tlenku węgla(II) i pary wodnej, zgodnie z równaniem reakcji:



Bilans atomów węgla, wodoru i tlenu jest opisany równaniami, odpowiednio: $4 = 4$, $12 = 12$ oraz $6 = 6$, ale bilans cząsteczek to pozornie sprzeczne równanie „ $7 = 10$ ”. W tym przypadku stosunek objętościowy produktów do substratów jest identyczny z ich molowym stosunkiem stechiometrycznym i wynosi 10:7. Stąd, dla takich samych warunków temperatury i ciśnienia, w stanie końcowym, objętość mieszaniny zawierającej gazowe produkty jest większa od objętości mieszaniny gazowych substratów, tj. po całkowitym przereagowaniu substratów, w warunkach izotermicznych-izobarycznych, obserwuje się wzrost objętości.

Powyższe przykłady mogą posłużyć jako ilustracja ogólniejszej sytuacji, spotykanej w wielu dziedzinach, gdy o relacjach między elementami zbioru X wnosimy z ana-

lizy relacji między elementami zbioru Y, które są odwzorowaniem X poprzez jakąś funkcję $y = f(x)$. W reakcjach chemicznych dobieranie współczynników stechiometrycznych przy bilansowaniu liczby drobin możliwe jest dzięki istnieniu jednoznacznej zależności między liczbą cząsteczek reagentów a ich budową atomową. Liczby atomów poszczególnych pierwiastków wyrażone są poprzez indeksy stechiometryczne w sumarycznym wzorze związku chemicznego. Zbiorem X są atomy i to ich liczby spełniają równanie bilansu w sensie matematycznym, zaś zbiorem Y są drobin, których liczby są funkcją liczb atomów, same nie będąc jednak addytywne (istotnie, nigdy nie dodajemy do siebie „liczb moli” reagentów). Warunek zachowania ilości materii w reakcji chemicznej w układzie zamkniętym prowadzi do addytywności mas reagentów w zbiorach substratów i produktów oraz do spełnienia równości łącznej masy substratów i łącznej masy produktów (prawo zachowania masy).

Być może niedostateczne zrozumienie przez ucznia samego faktu nieaddytywności liczby drobin oraz przyczyny tego stanu rzeczy, jak i czasem zbyt pospieszne tłumaczenie istoty stechiometrii chemicznej przez nauczyciela, stanowi jedno z najpoważniejszych źródeł trudności w nauce chemii już na najwcześniejszym etapie edukacji szkolnej. W artykule poświęconym bilansowaniu reakcji redoks [18] podkreśliliśmy, że to właśnie na prawie zachowania materii oparta jest najbardziej ogólna, algebraiczna metoda obliczania współczynników stechiometrycznych równań wszystkich reakcji chemicznych. Współczynniki stechiometryczne stanowią tutaj rozwiązania układu równań liniowych, będących matematycznym zapisem bilansu atomów poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład wszystkich reagentów. Jak wspominaliśmy już wcześniej [18, 19], jesteśmy zdania, iż ten piękny związek między matematyką i chemią wciąż jest zbyt rzadko dostrzegany w toku edukacji i pozostaje nie w pełni uświadomiony. Lekcja poświęcona zasadzie Avogadra może być dobrym momentem, aby wykorzystać szansę na wyeksponowanie tego ważnego przejawu jedności, jaka cechuje nowożytną wiedzę o przyrodzie.

Z historii chemii – od pomiarów gęstości do Nagród Nobla

W kontekście tematyki poruszonej w naszym artykule warto przypomnieć, że bardzo dokładne pomiary gęstości gazów pod koniec XIX wieku przyczyniły się do odkrycia gazów szlachetnych przez Johna Williama Strutta (znanego lepiej jako lord Rayleigh) i Williama Ramsaya. Fascynujące fakty historyczne dotyczące badań helowców oraz cenne informacje o ich właściwościach fizykochemicznych zostały niedawno szczegółowo przedstawione na łamach „Chemii w Szkole” w znakomitym opracowaniu autorstwa Iwony i Krzysztofa Orlińskich [20].

Przypomnijmy jedynie pokrótce, że początkowo eksperymentatorzy zauważyli, iż gęstość azotu atmosferycznego jest większa niż gęstość azotu otrzymywanego na drodze chemicznego rozkładu jego związków. Po wykluczeniu

wszystkich możliwych źródeł tej rozbieżności, a także dzięki ponownej analizie o ponad 100 lat wcześniejszych, nieopublikowanych notatek Henry'ego Cavendisha (1785 r.), uczeni postawili hipotezę o obecności w powietrzu nieznanego dotąd składnika gazowego o gęstości większej niż gęstość czystego azotu. Jak wiemy, gazem tym okazał się argon, po czym nastąpiły odkrycia pozostałych gazów szlachetnych w ziemskiej atmosferze (hel został już wcześniej, w 1868 r., wykryty metodą spektroskopową na Słońcu) [20].

Ponadto eksperymenty Rayleigha i Ramsaya pozwoliły na wyznaczenie masy drobin argonu, a otrzymana wartość liczbową bliska 40 u, w połączeniu z rozważaniami opartymi na kinetycznej teorii gazów, skłaniała do wniosku, że gazowy argon występuje w postaci atomowej, a nie cząsteczkowej. Była to wówczas zaskakująca cecha, dotąd nieobserwowana dla innych, znanych wcześniej pierwiastków gazowych, ale – jak dowiodły dalsze badania – okazała się charakterystyczna dla wszystkich gazów szlachetnych. Pionierskie badania helowców zostały w 1904 r. uhonorowane dwiema Nagrodami Nobla – z fizyki dla Rayleigha i z chemii dla Ramsaya [20].

W taki oto sposób pozornie drobna anomalia wartości gęstości azotu atmosferycznego, nie dająca się łatwo wytłumaczyć ani tym bardziej zignorować w świetle aktualnej wiedzy, otworzyła wrota do serii przełomowych odkryć w fizyce i chemii. Podobne sytuacje miały miejsce wielokrotnie w historii nauki i zapewne wydarzać się będą także w przyszłości [21]. Widzimy ponadto, jak pojedynczy aspekt wiedzy podstawowej o substancjach w stanie gazowym – funkcjonujący dziś jako źródło podręcznikowych przykładów na potrzeby edukacji szkolnej – odegrał ogromną rolę na wcześniejszym etapie rozwoju fizyki i chemii.

Sądzymy, że przykład ten może być wspaniałą inspiracją dla dydaktyków, aby w nauczaniu chemii twórczo połączyć wybrane fakty z historii tej dziedziny ze współczesną wiedzą chemiczną. Warto bowiem ukazać uczniom piękno,

wartość i sens nie tylko w odniesieniu do gotowych, książkowych informacji składających się na dzisiejszy obraz nauki i jej strukturę pojęciową, ale także dać im możliwość poznawania i rozumienia tych faktów w kontekście okoliczności towarzyszących ich odkrywaniu, formułowaniu wniosków i dalszej ewolucji sukcesywnie gromadzonej i stale weryfikowanej wiedzy, aż do postaci znanej nam w chwili obecnej.

Dr Mariusz Łukaszewski

Dr Iwona Paleska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Literatura

- [1] Łukaszewski M., Paleska I., *Wybrane przykłady ilustrujące potencjał dydaktyczny zagadnień związanych z prawem Avogadra – część I*, Chemia w Szkole 4/2019, 44-50
- [2] Pązdro K.M., Danikiewicz W., *Chemia dla licealistów. Podstawy. Część I. Chemia ogólna*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pązdro, Warszawa, 1996.
- [3] Skorko M., *Fizyka. Podręcznik dla studentów wyższych technicznych studiów zawodowych dla pracujących*, PWN, Warszawa, 1975.
- [4] Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- [5] Sienko M. J., Plane R. A., *Chemia. Podstawy i własności*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [6] Penkala, T., *Podstawy chemii ogólnej, część I*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1987.
- [7] Atkins P.W., *Chemia. Przewodnik po chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [8] Ponikiewski L., *Podstawy obliczeń chemicznych. Rozdział 2. Prawa gazowe*, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, 2009; dostęp online: <https://chem.pg.edu.pl/documents/175187/63067477/Rozdzia%C5%82%20.%20Prawa%20gazowe>
- [9] Kossowska-Cezak U., Bajkiewicz-Grabowska E., *Podstawy hydrometeorologii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009.
- [10] Popkiewicz M., Kardaś A., Malinowski S., *Nauka o klimacie*, Warszawa 2019.
- [11] Pązdro K.M., Rola-Noworyta A., *Zbiór zadań z chemii do liceów i techników. Zakres rozszerzony*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pązdro, Warszawa, 2014.
- [12] Dzwoniarek P. I., *Nowa koncepcja nauczania podstawowych pojęć chemicznych w szkole podstawowej, ze szczególnym uwzględnieniem pojęcia mola*, praca magisterska, Wydział Chemii UW, Warszawa, 2018
- [13] *Tablice chemiczne* (red. Mizerski W.), Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997.
- [14] Banaszkiewicz, S., Kołodziejka M., Megiel E., Świdarska G., *Zbiór zadań. To jest chemia. Dla liceum ogólnokształcącego i technikum., Zakres rozszerzony*, Nowa Era, Zbiór zadań do liceum, Warszawa 2014.
- [15] Orlińska I., Orliński K., *Nowa definicja mola*, Chemia w Szkole, 1/2019, 5-8.
- [16] Ruchomski L., *Atom i jabłko*, Chemia w Szkole, 3/2015, 15-18.
- [17] Kałuża B., Kamińska F. *Chemia. Podręcznik dla szkół średnich. 1. Substancje chemiczne, reakcje chemiczne*, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1996.
- [18] Łukaszewski M., Paleska I., *Bilansowanie równań reakcji redoks*, Chemia w Szkole, 2018, 334 (3), 40-46.
- [19] Łukaszewski M., Paleska I., *Liczba Avogadra, mol moli i inne wielkie liczby*, Chemia w Szkole, 2/2019, 6-12.
- [20] Orlińska I., Orliński K., *Na krańcu układu – gazy szlachetne*, Chemia w Szkole, 2018, 334 (3), 6-15.
- [21] Wróblewski, A. K., *Prawda i mity w fizyce*, Iskry, Warszawa, 1987.

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2020 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- Przez internet: zakładka *Prenumerata 2020* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- e-mailem: szewczyk24@gmail.com ■ telefonicznie: 606 201 244 ■ listownie: Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Cena prenumeraty w 2020 roku

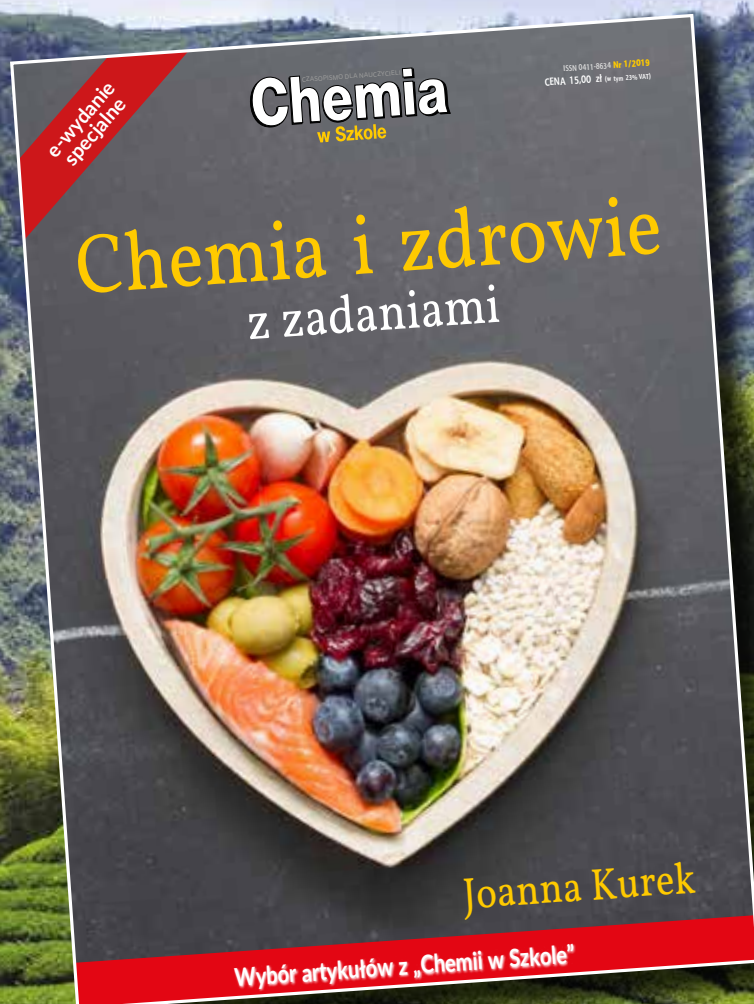
Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Geografia w Szkole	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

1. **RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie www.prenumerata.ruch.com.pl. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: prenumerata@ruch.com.pl lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00-17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
 2. **GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.
 3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
 4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: www.poczta-polska.pl. Infolinia w godz. 8.00-22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).
- III. **NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE** dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/

**Antybiotyki, glutaminian sodu, gluten, jady, herbata,
leki, pomidory, sól, tłuszcze, toksyny, witaminy, wino**



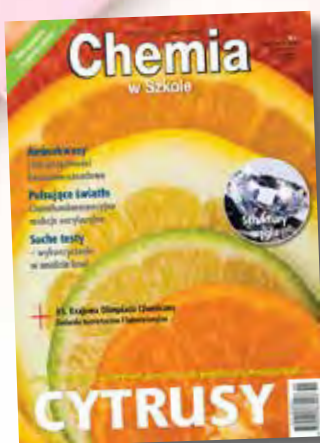
- **Co i jak wpływa na nasze zdrowie?**
- **Co nam pomaga?**
- **Co nam szkodzi?**
- **Co nas leczy?**
- **Co nas truje?**

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Formularz zamówienia na: www.aspress.com.pl/specjalne/

PRENUMERATA 2020



Szczegóły i formularz zamówienia na

www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/