

Ognista fala
– doświadczenie

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 2/2024

369 (LXV) indeks 354562

CENA 45,00 zł
(w tym 8% VAT)

PROMET

Mało poznany
lantanowiec

Anion siarczkowy

Istnieje czy nie?

Zadania teoretyczne i laboratoryjne

70. Krajowa
Olimpiada Chemiczna

Metoda algebraiczna na lekcjach chemii

Chemiczna komunikacja w świecie zwierząt

ISSN 0411-8634



9 770411 863402

03



WYDANIE SPECJALNE

„Chemia w Szkole” 2/2023

Wersja elektroniczna

Plik PDF

(wysyłamy na adres email)

Co pomaga!
Na co uważać!
Co szkodzi!

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

**Cena
20 zł**

(w tym 8% VAT)

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

eprasa.pl f94e7ee96e



Szanowni Państwo!

Nie wątpię, że wszyscy z zainteresowaniem będziemy śledzić zapowiadane zmiany programowe w nauczaniu przedmiotów ścisłych. Można sądzić, że przyświecać im będzie pełna zdrowego rozsądku zasada: „lepiej mniej (uczyć), a lepiej (uczyć)”. Oczywiście dokonanie odpowiedniego wyboru treści nauczania jest równie ważnym, co trudnym przedsięwzięciem i opinie nauczycieli – zarówno szkolnych, jak i akademickich, doświadczających niedoskonałości systemu edukacji w pracy ze studentami I roku, będą bezcenne.

Po raz kolejny powraca też nienową idea, określana w przeszłości dumnym hasłem „korelacji międzyprzedmiotowej”, której chyba tak naprawdę nigdy nie udało się wcielić w życie w stopniu satysfakcjonującym, a która decyduje o jakości nowoczesnego przyrodniczego wykształcenia. Sądząc z docierających do mnie głosów nauczycieli różnych szczebli, jakość ta pozostawia wiele do życzenia. A przecież granice między chemią, fizyką czy biologią stają się coraz bardziej nieostre, a wspólnym elementem jest przynajmniej podstawowe wykształcenie matematyczne, oznaczające umiejętność ścisłego rozumowania i rozwiązywania konkretnych problemów. Przykładem takiego elementarnego zastosowania matematyki w chemii jest artykuł Pana dr. Mariusza Łukaszewskiego i Pana mgr. Leonarda Nowakowskiego, pokazujący zastosowanie metody algebricznej w uzgadnianiu równań reakcji.

Zainteresowanie nauczycieli powinno wzbudzić również cenne dydaktycznie opracowanie Pana dr. inż. Damiana Mickiewicza, wyjaśniające istotę niedawnych dyskusji o (pozornym) nieistnieniu jonu siarczkowego, a przy okazji wnoszące wiele w zrozumienie oddziaływania kryształów siarczków i tlenków metali z wodą i związane z tym równowagi kwasowo-zasadowe. Pan mgr Marek Ples proponuje natomiast bardzo efektowny – wizualnie i akustycznie – wariant reakcji spalania izopropanolu, w którym to procesie przejawia się także dynamiczna samoorganizacja materii.

Polecam Państwu także ciekawe artykuły w dziale „Nauka i technika”. Pani dr Joanna Kurek tym razem zajęła się tematyką sposobów komunikacji między zwierzętami, ze szczególnym uwzględnieniem ich realizacji chemicznej (i nie tylko), co oczywiście oznacza m. in. wybrane zagadnienia chemii feromonów. Z kolei Pan dr Romuald Hassa prezentuje, bogaty w treści historyczne i merytoryczne, opis mało znanego (nie tylko na poziomie szkolnym), a ważnego pierwiastka – prometu i jego związków.

Tradycyjnie zamieszczamy też zadania z II etapu 70. Krajowej Olimpiady Chemicznej z nadzieją, iż zawarte w nich problemy staną się inspiracją dla uczniów przygotowujących się do przyszłych zawodów i ich nauczycieli.

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Polski wkład w szczepionki antynowotworowe • Nowy superantybiotyk • Tlen na Europie
- Moc na froncie walki... o ochronę środowiska • Chemia w kuchni, czyli o... rakotwórczym makaronie

6 Jak porozumiewają się zwierzęta, czyli o komunikacji (nie tylko) chemicznej • Joanna Kurek

Komunikacja pomaga różnorodnym organizmom zarówno tym prostszym, jak i bardziej rozwiniętym w wykonywaniu podstawowych funkcji życiowych.



16 Prometeusz tu i tam • Romuald Hassa

Prometeusz znalazł swoje miejsce również w układzie okresowym – jest ono oznaczone liczbą atomową 61 i znajduje się w grupie lantanowców.

Olimpiady i konkursy

20 70. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap II. Zadania teoretyczne i laboratoryjne • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

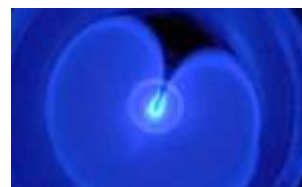
Metodyka i praktyka szkolna

36 Anion siarczkowy (S^{2-}) – istnieje czy nie?

- Damian Mickiewicz

40 Ognista fala • Marek Ples

Według możliwości do sformułowania w miarę nieskomplikowanej definicji, płomień jest złożonym układem fizyko-chemicznym, który stanowi wynik reakcji pirolizy i utleniania, emitując przy tym światło.

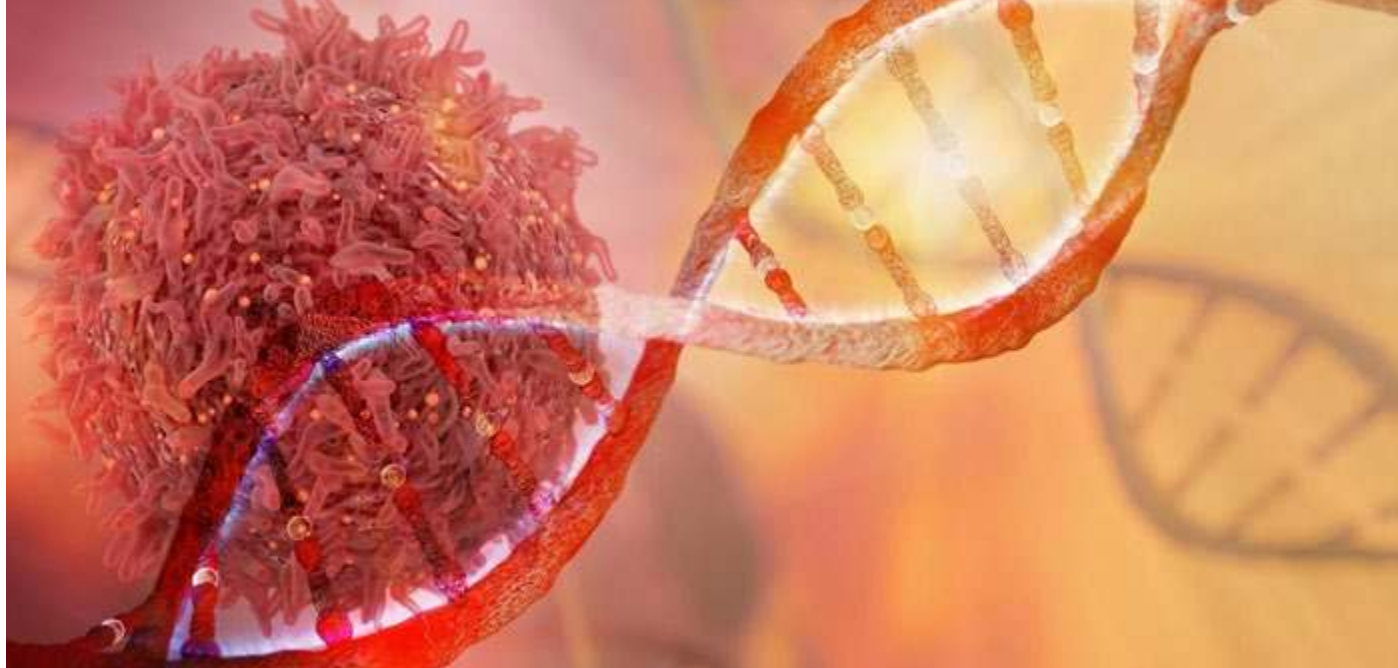


42 Dydaktyczny potencjał i możliwości metody algebricznej – propozycja zastosowań na lekcjach chemii

- Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

Uczniowie, określając współczynniki stechiometryczne równań reakcji chemicznych, na ogół rzadko zastanawiają się nad faktem, że bilansowanie tych równań jest przejawem ścisłego związku chemii i matematyki.





Polski wkład w szczepionki antynowotworowe

Od czasu pandemii COVID-19 nie ma chyba osoby, która przynajmniej nie słyszałaby o mRNA, czyli informacyjnym (matrycowym) kwasie rybonukleinowym, pełniącym rolę matrycy w produkcji białek komórkowych, co oznacza kluczowe znaczenie tej cząsteczki w ekspresji informacji genetycznej. Przedmiotem intensywnych badań są różne modyfikacje mRNA. Wydaje się, że możliwe zastosowania technologii mRNA wykraczają daleko poza wytwarzanie szczepionek przeciw COVID-19, a mianowicie sięgają marzeń o szczepionkach przeciwko chorobom nowotworowym, schorzeniom o podłożu genetycznym i różnym rzadkim chorobom.

W polskim środowisku naukowym wyróżnia się w tej dziedzinie zespół z Uniwersytetu Warszawskiego, pracujący pod kierunkiem prof. dr. hab. Jacka Jemielitego i dr. hab. Joanny Kowalskiej, którego najnowszym osiągnięciem jest modyfikacja mRNA, pozwalająca uzyskiwać istotne wzmocnienie efektu terapeutycznego przy zminimalizowaniu dawki leku [1, 2]. Modyfikacja końca 5' mRNA (określanego jako kap), następująca naturalnie przez przyłączenie grupy metylowej, polegała na przyłączeniu

zamiast niej grupy benzylovej, co uczyniło tę postać mRNA bardziej trwałą – odporną na rozkład pod wpływem określonego enzymu.

Procedura ta, nazwana przez jej twórców AvantCap, zapewniła w pewnych układach wielokrotnie większą produktywność mRNA, tzn. powstanie odpowiednio zwielokrotnionej ilości białka, w stosunku do mRNA wykorzystującego technologię znaną ze szczepionek przeciwko COVID-19. Na tym polega wspomniane wyżej uzyskanie określonego efektu terapeutycznego dla odpowiednio niższej dawki leku, opartego na mRNA. Odnośna wieloautorska praca została opublikowana 5 marca br. w renomowanym czasopiśmie *Journal of the American Chemical Society* [3]. Odkrycie zostało objęte ochroną patentową i licencją przez uniwersytecką spółkę ExploRNA. Trzymamy kciuki za dalsze sukcesy naszych uczonych w tak ważnej i nowoczesnej tematyce!

[1] <https://www.uw.edu.pl/przelomowe-badania-nad-mrna/>

[2] <https://www.termedia.pl/onkologia/Polski-przelom-w-badaniach-mRNA,55287.html>

[3] M. Warmiński et al. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c12629>

Nowy superantybiotyk

Jak wiadomo, poważnym problemem współczesnej medycyny jest rosnąca oporność bakterii na antybiotyki, po części wynikająca ze zbyt niefrasobliwego stosowania tych leków na zakażenia wirusowe, o czym niejednokrotnie wspominaliśmy także na naszych łamach. Sytuacja jest poważna, ponieważ tempo odkrywania i opracowywania nowych antybiotyków pozostaje w tyle za rozwojem kolejnych opornych na nie drobnoustrojów. Pojawiła się więc konieczność opracowywania superantybiotyków, do których należy m. in. wankomycyna. Ten tzw. antybiotyk ostatniej szansy podawany jest wtedy, gdy tradycyjnie stosowane antybiotyki, takie jak z grupy penicylin czy cefalosporyn, nie działają na bakterie Gram-dodatnie.

W szczególności wankomycyna znajduje zastosowanie w zwalczaniu sepsy oraz tzw. zakażeń szpitalnych, ze szczególnym uwzględnieniem spowodowanych gronkowcem złocistym. Jej działanie ma charakter bakteriostatyczny, tzn. poprzez blokowanie tworzenia ściany komórkowej bakterii uniemożliwia jej namnażanie się [1]. Warto podkreślić polski wkład w tę dziedzinę – naukowcy z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego opracowali połączenie wankomycyny ze specyficznym, także przeciwbakteryjnym transporterem, który pozwala na wnikanie leku do komórki bakteryjnej, co oznacza działanie niejako dwutorowe – poprzez zarówno blokowanie budowy błony komórkowej, jak i wewnętrzną destrukcję tej komórki, przy jednoczesnej obniżonej toksyczności tak

skomponowanego leku [1]. Do innych antybiotyków nowej generacji należą, m.in.: ceftazydym-awibaktam (cefalosporyna trzeciej generacji), ceftolozan-tazobaktam oraz tigecyklina [1].

Ostatnio w prestiżowym czasopiśmie „Science” [2] opublikowano doniesienie o kolejnym antybytku o nazwie *cresomycin* (krezomycyna), opracowanym przez naukowców z *Harvard University* oraz *University of Illinois* w Chicago [3, 4]. Jego działanie jest analogiczne do antybiotyku klindamycyny, która działa na bakteryjne rybosomy, produkujące komórkowe białka, lecz problem polega na ciągłej modyfikacji owych rybosomalnych struktur. Cząsteczka nowo stworzonej kresomycyny ma natomiast zoptymalizowaną konformację, wyspecjalizowaną w zdolności do precyzyjnego wiązania rybosomów bakterii. Wykazano już skuteczność krezomycyny w leczeniu zakażeń wielolekoopornych szczepów gronkowca złocistego, pałeczki okrężnicy (*E. coli*) oraz pałeczki ropy błękitnej – zarówno in vitro, jak i in vivo – u myszy laboratoryjnych [3, 4]. Z pewnością jednak będą musiały powstawać kolejne superantybiotyki.

[1] <https://www.apo-discounter.pl/blog/vademecum/superantybiotyki-w-starciu-z-superbakteriami/>

[2] <https://www.science.org/doi/10.1126/science.adk8013>

[3] <https://wiadomosci.onet.pl/swiat/nowy-przelomowy-antybiotyk-sprytniejszy-niz-superbakterie/bm7clbf>

[4] <https://scienceinpoland.pl/aktualnosci/news%2C100710%2Cbadanie-cresomycin-nowy-antybiotyk-sprytniejszy-niz-superbakterie.html>

Tlen na Europie

Oczywiście tlen jest obecny **w** Europie i nie tylko na naszym kontynencie. Okazuje się jednak, że można go wykryć także **NA** Europie, czyli na lodowym księżycu Jowisza, gdzie jest produkowany w ilości tysiąca ton dziennie. Dokonano tego za pomocą należącej do NASA sondy JUNO. Jest to niemal 100 razy mniej niż sądzono wcześniej, ale przynajmniej wystarcza dla zapewnienia oddychania aż (tylko?) milionowi ludzi przez całą 24-godzinną dobę [1, 2]. Może ma to dziś umiarkowane znaczenie, ale – co znacznie ważniejsze – taka szybkość produkcji tlenu obniża szanse na osiągnięcie przez tlen stężenia podtrzymującego ewentualne życie w podziemnym oceanie. Badacze z NASA są tym rozczarowani, ponieważ Europa wydaje się najbardziej prawdopodobnym miejscem do poszukiwania życia pozaziemskiego. Niezależnie od tych konkluzji warto podkreślić zasadniczą różnicę między mechanizmem powstawania tlenu na Europie i na naszej pocziwej Ziemi [1]. Uważamy, że tlen cząsteczkowy, którym oddychamy, pojawił się w naszej atmosferze dopiero wtedy, gdy rozwinęły się najpierw najprostsze organizmy zdolne do fotosyntezy – sinice (cyjanobakterie, uważane wcześniej za rośliny).



Z kolei na Europie tlen jest produktem rozkładu wody na pierwiastki z lodu na powierzchni tego księżycy, procesu zachodzącego pod wpływem emitowanego przez Jowisz promieniowania złożonego z wysokoenergetycznych cząstek. Pierwotnymi produktami tego rozpadu są molekularne jony H_2^+ i O_2^+ , które stanowią pierwotną atmosferę Europy i z której może pochodzić tlen rozpuszczony w podpowierzchniowym oceanie. Opisane tu badania opublikowano 4 marca br. w *Nature Astronomy* [3]. Na jesień tego roku planowana jest kolejna misja NASA, która – wykorzystując radar podpowierzchniowy – ma sprawdzić, czy ów podpowierzchniowy ocean istotnie zawiera tlen, co mogłoby potencjalnie sprzyjać zamieszkaniu, oczywiście NA, a nie w Europie...

- [1] <https://businessinsider.com.pl/technologie/nauka/ksiezyc-jowisza-wytwarza-wystarczajaca-losc-tlenu-by-utrzymac-przy-zyciu-milion/p71zhyh>
 [2] <https://www.astronomy.com/science/nasa-juno-spacecraft-probes-europas-oxygen-levels/>
 [3] <https://www.nature.com/articles/s41550-024-02206-x>

Mocz na froncie walki... o ochronę środowiska

Oczywiście jest poszukiwanie zastosowań różnych naturalnych materiałów, moczu nie wyłączając (na przykład jako nawozu), ale opisany niżej nowy pomysł, autorstwa naukowców z Uniwersytetu Linneusza w Szwecji, jest doprawdy zaskakujący, zakłada bowiem wykorzystanie moczu w... recyklingu baterii litowo-jonowych [1, 2]. Problem dotyczy kobaltu, który jest jednym z głównych składników takich wtórnych ogniw, a zarazem trudno jest go z nich odzyskać. Co więcej, można sądzić, że zapotrzebowanie na ten pierwiastek będzie stale narastać, a współczesne metody wymagają albo istotnych nakładów energii, albo uboczne produkty tych procesów są toksyczne – zarówno dla człowieka, jak i jego środowiska. Inwencja szwedzkich uczonych polegała na sporządzeniu odpowiedniego rozpuszczalnika, dzięki któremu w prosty i ekonomiczny sposób można odzyskać ponad 97% kobaltu z akumulatorów litowo-jonowych.

Rozpuszczalnik ten składa się acetamidu (otrzymywanego z kwasu octowego) i prostej pochodnej mocznika, uzyskiwanego właśnie z mo-

czu. Substancję, z której odzyskiwany jest kobalt, stanowi tlenek kobaltu litu $LiCoO_2$. Proces ten trwa dwa dni i przebiega w temperaturze ok. $180^\circ C$ (wtedy wydajność odzyskiwania Co jest największa), która to temperatura jest znacznie niższa niż w technice pirometalurgicznej, wymagającej co najmniej $1400^\circ C$. Odzyskany w ten nowy sposób kobalt został z powodzeniem wykorzystany do wytworzenia nowego akumulatora litowo-jonowego. Metoda została opisana w czasopiśmie ACS Omega [3]. Uczni ze Szwecji i współpracujący z nimi badacze hinduscy są pełni nadziei, że metodę tę można będzie w przyszłości rozwinąć do skali większej niż laboratoryjna.

- [1] <https://g.pl/news/7,187459,30719446,mocz-w-walce-o-ochrone-srodowiska-przelomowe-odkrycie-naukowcow.html>
 [2] ACS Omega 2023, 8, 6569-6967
 [3] <https://lnu.se/en/meet-linneaus-university/current/news/2023/new-method-for-recycling-lithium-ion-batteries/>

Chemia w kuchni, czyli o... rakotwórczym makaronie

Gotowanie makaronu wydaje się czynnością tak prostą, że trudno o nowe wskazówki w tej sprawie. Jednak od kilku tygodni, w wyniku badań opublikowanych w amerykańskim czasopiśmie *ACS Environmental Science and Technology* [1] do mediów [2] przedostały się poważne ostrzeżenia, dotyczące tego procesu. Problem dotyczy oddziaływania wody kranowej, uzdatnianej za pomocą różnych związków – chloru, dwutlenku chloru, ozonu czy nadmanganianu potasu, ale także chloroaminy NH_2Cl . Uważano, że chloroamina jest bezpieczniejsza od chloru, ponieważ nie powinna tworzyć związków z grupy halometanów. Jednak aktualne badania wykazują, że chemiczne oddziaływanie chloroaminy ze składnikami powszechnie używanej tzw. soli jodowanej może prowadzić do szkodliwych, potencjalnie rakotwórczych związków, takich jak trihalometany (THM), których przykładem jest chloroform $CHCl_3$.

O chloroformie wiadomo, że długotrwała ekspozycja na ten związek o stężeniu przekraczającym dopuszczalną granicę $0,03 \text{ mg/dm}^3$ może prowadzić do patologicznych zmian m. in. w wątrobie, nerkach i trzustce [3]. Oczywiście sama obecność trihalometanów w wodzie wodociągowej nie jest problemem nowym, ustalono także ich najwyższe dopusz-

czalne stężenie na poziomie $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ [3], ale problem polega na tym, że mogą one powstawać w procesie gotowania uzdatnionej wody z solą jodowaną i przechodzić także do makaronu. Badania polegały na sorpcji produktów gotowania makaronu na specjalnym materiale, ich ekstrakcję za pomocą octanu etylu i analizę za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. W konsekwencji, aktualne naukowe (!) zalecenia dotyczące gotowania makaronu, poza tak oczywistymi jak te, że należy gotować makaron bez pokrywy i jak najszybciej odcedzać go od wody, w której się gotował, mówią, że powinniśmy używać soli niejodowanej, a jeśli już stosujemy sól jodowaną, powinniśmy dodawać ją dopiero do ugotowanego makaronu. Tak więc, chociaż zdrowotne korzyści jodowania soli kuchennej są oczywiste, to istnieją sytuacje, gdy dodatki do NaCl soli takich, jak jodany(V) i jodki sodu i potasu stanowią pewne dla zdrowia zagrożenie...

- [1] <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.2c05234>
 [2] <https://www.msn.com/pl-pl/zdrowie/nasze-zdrowie/nagminnie-dodajemy-do-makaronu-zamienia-obiad-w-rakotw%C3%B3rc%C4%85-trucizn%C4%99>
 [3] <http://www.higienawody.wse.katowice.pl/ramki/dezynfekcja.html>



Foto – Dreamstime

Jak porozumiewają się zwierzęta, czyli o komunikacji (nie tylko) chemicznej

Joanna Kurek

Ludzie porozumiewają się między sobą przede wszystkim w sposób werbalny, gdyż jest to najprostsza i najszybsza forma kontaktu, choć we współczesnym świecie istnieją także inne formy komunikacji. Zwierzęta nie dysponują takim narzędziem, jakim jest mowa artykułowana, więc muszą komunikować się ze sobą na inne sposoby. Okazuje się, że w tym celu dysponują szeroką gamą różnorodnych sposobów porozumiewania się, głównie w obrębie swojego stada czy gatunku, ale także międzygatunkowo. Prosty przykładem są relacje ludzi ze zwierzętami domowymi, takimi jak choćby psy i koty, czy pomiędzy tymi zwierzętami, gdy hodowane są wspólnie. To, że zwierzęta bytują zarówno w środowisku lądowym jak i wodnym, także w pewnym stopniu narzuca konkretne metody ich komunikacji.

Choć zagadnienie komunikacji wydaje się zasadniczo proste i oczywiste, to jednak w ciągu wielu lat powstały na jej temat różne definicje. Najprościej rzecz ujmując, do komunikacji dochodzi, gdy jeden osobnik/zwierzę przekazuje w określony sposób, za pomocą odpowiednich sygnałów, informację drugiemu osobnikowi/zwierzęciu i w efekcie powoduje to zmianę zachowania tego drugiego, co może przebiegać z korzyścią dla odbiorcy sygnału, nadawcy sygnału lub ich obu.

Komunikacja pomaga różnorodnym organizmom zarówno tym prostszym, jak i bardziej rozwiniętym w wykonywaniu podstawowych funkcji życiowych. Ma ona na celu zapewnienie wielopoziomowego oddziaływania wewnątrz danego gatunku i służy rozwijaniu relacji w stadzie, obronie terytorium, koordynowaniu zachowań w ob-

rzebie danej grupy zwierząt, ustalaniu dominacji, ochronie przed napastnikami, zdobywaniu pokarmu, znajdowaniu partnerów, a także opiece nad młodymi, gdyż komunikacja koordynuje zachowania rodziców i potomstwa, celem zapewnienia przetrwania tych drugich.

Ukształtowanie określonych sposobów komunikacji w obrębie danego gatunku oraz zdolność ich uczenia się w wyniku doboru naturalnego, czyli nabycie takich zachowań komunikacyjnych, które w przypadku danego gatunku zwiększają prawdopodobieństwo jego przeżycia, a także rozmnażania się osobników w danej populacji, utrzymują się i stają się powszechne nawet dla całego gatunku (oznacza to dziedziczne zachowania komunikacyjne).

Sposoby komunikacji

Określone gatunki czy grupy zwierząt korzystają z najdogodniejszych dla siebie sposobów porozumiewania się, a wszystko zależy od tego jakie narządy zmysłów są najistotniejsze dla danej grupy zwierząt. Przykładowo psy mają bardzo dobrze rozwinięty zmysł węchu, a ptaki bardzo często komunikują się za pomocą całej gamy dźwięków. Choć różne gatunki zwierząt żyją w różny sposób: niektóre w dużych stadach, inne zgrupowane są w zaledwie kilka sztuk, a część wiecie samotne życie, wszystkie muszą komunikować się chociażby doraźnie w celu znalezienia partnera. Do najistotniejszych form komunikacji należy wymienić: bodźce wizualne, dotyk, dźwięki, sygnały elektryczne, ale też niewidzialną i niesłyszalną sygnalizację chemiczną, która jest szczególnie interesująca dla chemików.

Znakomitym obiektem ilustrującym wielopoziomowość metod komunikacyjnych jest mrowisko, w obrębie którego

poszczególne mrówki porozumiewają się za pomocą bodźców wizualnych, dotykowych, a także chemicznych. Do obserwacji relacji w takiej grupie zwierząt świetnie nadaje się formikarium uwidaczniające złożoność takiej społeczności (Fot. 1). U mrówek (tego konkretnego gatunku) występują: królowa, samiec, robotnice: piastunki i zbieraczki oraz żołnierze. W mrowisku najważniejsza i zarazem największa jest królowa (jedyna samica zdolna do rozrodu), której głównym zadaniem jest składanie jaj, którymi to z kolei opiekują się mniejsze mrówki robotnice. W takiej społeczności zadania są w określony sposób rozdzielone i poddane niekwestionowanej hierarchii.

Poniżej zostaną opisane poszczególne rodzaje sygnałów stosowanych w komunikacji u różnych zwierząt, ze szczególnym uwzględnieniem wydzielanych przez zwierzęta zapachów i ich funkcji w obrębie danego gatunku, jak i też w relacjach międzygatunkowych.

Sygnały dźwiękowe

Z obserwacji wiadomo, że zwierzęta, zarówno lądowe, jak i wodne, potrafią wydawać różne dźwięki, jednak są one dla ludzi kompletnie niezrozumiałe. Po wnikliwej analizie dźwięków wytwarzanych przez dany gatunek można zauważyć, że są one różne i uzależnione od sytuacji, w której zwierzęta się znalazły. Forma komunikacji, jaką jest wydawanie dźwięków, chyba najbardziej kojarzy się z ptakami i małpami. U ptaków poszczególne dźwięki wydawane przez nie w danym momencie sygnalizują koordynowanie zachowań grupowych, obrony terytorium, przekazywanie ostrzeżeń czy też zwabianie partnerów. Takimi pięknie i długo śpiewającymi ptakami są dobrze znane słowiki. W przypadku małp wydawane przez nie dźwięki to często charakterystyczne pokrzykiwania mające na celu ostrzeganie przed niebezpieczeństwem, oznaczanie terytorium, odstraszenie potencjalnych konkurentów albo sygnalizowanie interakcji w grupie. Żaby ryczące, choć część życia spędzają w wodzie, to ich głośny i charakterystyczny rechot dobrze słychać na lądzie.

Zwierzęta wodne, jakimi są deliny również wyspecjalizowały się w szerokiej gamie dźwięków określanych jako gwizdy, ćwierkanie i kliknięcia, które w zależności od sytuacji układają w złożone wzory, co bywa interpretowane jako swoista forma języka.



Fot. 1. Komory w formikarium z mrówkami *Messor barbarus*: u góry królowa matka (w czerwonym kole), u dołu komora z robotnicami opiekującymi się jajami.

Przyglądając się choćby naszym zwierzętom domowym, takim jak koty czy psy, łatwo zauważyć, że miauczą czy szczekają w różny sposób, kiedy są szczęśliwe, głodne, chore albo zwyczajnie chcą zwrócić naszą uwagę. Problemowi zrozumienia sygnałów wysyłanych przez nasze domowe pociechy poświęconych jest ostatnio wiele publikacji i poradników.

Bodźce dotykowe

Do szczególnego rodzaju bodźców należą sygnały dotykowe, gdyż są one ograniczone zasięgiem – dwoje lub więcej zwierząt musi się znajdować bardzo blisko siebie. Do wielu zwierząt korzystających z tego rodzaju komunikacji zaliczyć można: owady, bezkręgowce, ryby, ptaki czy ssaki. Przykładowo w ulu, w ciemnościach, pszczoła w celu poinformowania pozostałych o źródle pokarmu wykonuje skomplikowany układ ruchów, dotykając innych pszczoł, wykonując tak zwany ‘taniec pszczoł’. Inną dobrze znaną formą kontaktu poprzez dotyk jest wykonywane przez małpy wzajemne tak zwane ‘iskanie’, mające na celu wydostawanie z sierści i skóry pasożytów. Czynność



Fot. 2. Bodźce dotykowe – stadko myszy domowych, ślimaki *Lissachatina reticulata* i *Lissachatina fulica albino*, karasie (Poznańska Palmiarnia) oraz surykatki (ZOO Poznań)

ta ma jednak również o wiele ważniejsze znaczenie, gdyż służy przede wszystkim podtrzymaniu więzi społecznych w stadzie – wydzielają się wówczas hormony szczęścia, co wpływa kojąco na poddające się tej czynności osobniki (czyli efekt higieniczny jest jedynie sprawą drugorzędną). Z kolei ptaki żyjące w grupach, takie jak papugi, również komunikują się poprzez dotyk, na przykład trącąc się dziobami. Dotyk jest też typową relacją pomiędzy matką i młodymi, które zawsze znajdują się blisko siebie, co zapewne daje poczucie bezpieczeństwa. Bywa, że nawet ślimaki utrzymywane w warunkach hodowlanych często po sobie pełzają. Ryby w wodzie za pomocą trącania się przekazują sobie wiadomość o pokarmie (Fot. 2). Szykatki lubią się wygrzewać, leżąc obok siebie.

Sygnały elektryczne

W szczególnych przypadkach zwierzęta przekazują sobie sygnały elektryczne! Najlepszym przykładem jest 'węgorz elektryczny', choć tak naprawdę jest to zwierzę tylko „węgorzopodobne”, o nazwie strętwa, która ma zdolność wytwarzania wyładowań elektrycznych za pomocą szeregowo połączonych narządów elektrycznych – elektrocytów. Te słodkowodne ryby wytwarzają impulsy elektryczne (nawet do 600 V), wykorzystując je do samoobrony, polowania czy nawet nawigacji, a także do komunikowania się w okresie godowym. Po odpowiednim przetworzeniu tych impulsów elektrycznych na równoważne im dźwięki można wysłuchać tej szczególnej „muzyki” w Oceanarium w Gdyni (Fot. 3).

Sygnały wizualne

Do sygnałów wizualnych zalicza się wszelkie gesty, mimikę oblicza czy postawę ciała oraz zmianę barwy. Rozbudowana mimika i gesty czy postawa ciała oczywiście nie dotyczy wyłącznie ludzi, ale także innych ssaków. Dużą gamę gestów prezentują różne małpy. Na przykład szympansy informują o zagrożeniu, podnosząc ręce, uderzając o ziemię lub wpatrując się bezpośrednio w innego szympansa. Gesty i postawy są powszechnie używane w rytuałach godowych i mogą łączyć się z innymi sygnałami, takimi jak jaskrawe zabarwienie.



Fot. 3. Węgorz elektryczny (Oceanarium w Gdyni)



Fot. 4. Samiec paw z nastrożonym ogonem (Nowe Zoo Poznań)



Fot. 5. Żaby tropikalne (Stare Zoo Poznań)

Przykładem jest demonstrowanie przez pawia intensywnego zabarwienia nastrożonego ogona (Fot. 4), w celu jak najlepszego zaprezentowania się wybranej samicy podczas godów. Atrakcyjne barwy piór samców stanowią też swego rodzaju przynętę dla potencjalnych drapieżników, dzięki czemu nie koncentrują one swojej uwagi na brązowo upierzonych samicach wychowujących pisklęta.

Samo ubarwienie osobników danego gatunku należy niewątpliwie do ciekawych sygnałów wizualnych. Wiele zwierząt posiada naturalne intensywne zabarwienie skóry, łusek czy też piór. Przykładem są chociażby niektóre gatunki toksycznych płazów drzewołazowatych odznaczające się jaskrawym zabarwieniem mającym być ostrzeżeniem dla drapieżników (Fot. 5).

Ciekawostką jest to, że wiele małp ma zabarwioną charakterystycznie skórę na twarzy lub ciele. Należy dodać, że zwierzęta mogą też nie posiadać trwałej intensywnej barwy, lecz prezentować intensywne zabarwienie jedynie w określonych sytuacjach, a niektóre – chcąc pozostać niezauważone – barwą upodabniają się do otoczenia, stosując swoisty kamuflaż (Fot. 6). W ten sposób gad taki, jak kameleon potrafi przybrać kolor otaczających go gałęzi czy liści, a niektóre ssaki mają tak fantastyczne umaszczenie



Fot. 6. Upodabianie się do barwy podłoża: gekon murowy i wąż.

sierści, że czasem można nie zauważyć siedzącego pod krzakiem kota. Szczególnym przypadkiem jest tworzenie bariery ochronnej przez ośmiornicę, wydzielającą sepię (czarnobrzowy barwnik) w momencie zagrożenia, dzięki czemu potrafią dobrze wtopić się w strukturę dna morskiego.

Udawanie martwego

Niektóre zwierzęta wykazują zaskakujące sposoby komunikacji z otoczeniem. Udawanie martwego, czyli *tanatoza*, jest mechanizmem obronnym, pozwalającym na uniknięcia ataku drapieżnika (Fot. 7), ponieważ nieruchoma ofiara jest dla niego nieatrakcyjna. Ta forma sygnału może też mieć całkiem odwrotne zastosowanie – jako swoista sztuczka służąca złapaniu ofiary, a nawet jako sposób na... rozmnażanie płciowe. Najpopularniejszymi zwierzętami udającymi w takich sytuacjach martwe są oposy, które na dodatek wydzielają płyn o zapachu zgnilizny. Innymi zwierzętami udającymi martwe bywają ptaki: przepiórki, różne gatunki kur, sójki, a wśród bezkręgowców – chrząszcze, pająki i mrówki.

Sygnały chemiczne i feromony

Opisane powyżej metody komunikacji jak dotąd nie zawierały żadnych informacji na temat tego, jak zwierzęta mogą porozumiewać się, używając w tym celu określonych związków chemicznych, a sposoby takie oczywiście istnieją. Z punktu widzenia chemika ciekawymi sposobami komunikacji pomiędzy zwierzętami jest stosowanie przez nie różnorodnych związków chemicznych bądź nawet ich skomplikowanych mieszanin wytwarzanych w ich organizmach i składających się na sygnalizację chemiczną. Celem sygnałów chemicznych może być odstraszenie napastnika przez wydzielanie nieprzyjemnych zapachów lub wręcz przeciwne działanie – zwabienie osobnika płci przeciwnej przez wytwarzanie feromonów.

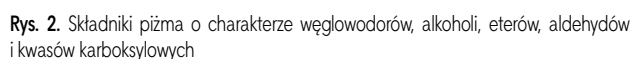
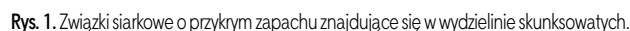
Substancje wytwarzające odstraszące zapachy

Substancje wytwarzane przez niektóre gatunki zwierząt, mające na celu odstraszenie napastnika, mają zasadniczo nieprzyjemne zapachy, często wyczuwalne na dużą odległość, co pozwala informować o zagrożeniu inne, pozostające w pobliżu osobniki. Do związków tych należą różne



Fot. 7. Chrząszcz 'martwy' (po lewej) i żywy (po prawej).

Kolejnym „aromatycznym” zwierzęciem jest piżmowiec syberyjski – kopytny ssak zamieszkujący centralną część Azji. Samce tych zwierząt w okresie rozrodu, w woreczku zlokalizowanym na brzuchu wytwarzają piżmo, odznaczające się bardzo intensywnym przykrym zapachem. Jak jednak każdy zapewne wie, piżmo stanowi cenny składnik perfum.



Z chemicznego punktu widzenia piżmo jest wieloskładnikową mieszaniną różnych organicznych związków chemicznych o zmiennym składzie, zależnym od gatunku zwierzęcia, od którego ono pochodzi. Do składników piżma należą makrocycliczne ketony, takie jak muskon i jego pochodne, różnorodne steroidy i kwasy tłuszczowe, aminokwasy i białka. Na **Rys. 2-4** zestawiono wzory wybranych, najważniejszych związków z różnych grup, wchodzących w skład piżma.

Innym przykładem są samce piżmowolów w okresie godowym, które także wytwarzają substancje o charakterystycznym zapachu, jednak nie stanowiące opisanego wyżej piżma. Z kolei diabeł tasmański, australijski ssak torbacznik, także wydzielający charakterystyczny ostry zapach. Rosomak, łasicowaty ssak zamieszkujący północną Europę, Azję oraz Amerykę Północną, wytwarza zapach tak intensywny, że odstrasza on nawet wilki i niedźwiedzie. Kolejnym przykładem jest borczyńiec południowy (*Carpocoris purpureipennis*) (**Fot. 8**), owad zamieszkujący Europę, który także wydzielający nieprzyjemny zapach.

Wiwery (do których należą cywety) są drapieżnymi ssakami zamieszkującymi południowo-wschodnią Azję i Afrykę, wydzielającymi w gruczołach okołoodbytniczych tak zwany cywet, którego głównym składnikiem jest cyweton – makrocycliczny keton (**Rys. 5**). oraz skatol.

Cywet stosowany jest w przemyśle perfumeryjnym jako fiksator (utrwalacz zapachu). Ostatni przykład to chrząszcz – strzel bombardier, który strzela śmierdzącą cieczą składającą się m. in. z 25% nadtlenu wodoru i 10% hydrochinonu. W sytuacji zagrożenia w odwłoku pod wpływem enzymów katalazy i peroksydazy następuje utlenienie hydrochinonów do chinonów.

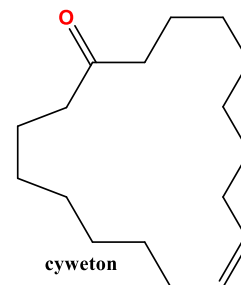
Feromony

Substancje chemiczne, jakimi są feromony, wytwarzane są w organizmach zwierząt i wydzielają zapach odpowiedni dla osobników tego samego gatunku, pełniąc różne funkcje komunikacyjne. Dany gatunek może wytwarzać różnego rodzaju feromony mające odniesienie do konkretnej sytuacji, w jakiej znalazły się zwierzęta. Wydzielany przez jednego osobnika w konkretnej sytuacji określony, specyficzny dla niej zapach ma za zadanie wywołanie określonego działania lub zachowania u drugiego osobnika tego samego gatunku. Feromony najbardziej rozpoznane są u owadów i ssaków. Obecnie najlepiej poznana grupa feromonów są feromony owadzie, które produkowane, a właściwie biosyntetyzowane, są w mikroskopijnych ilościach. W związku z tym ich wyodrębnienie z materiału biologicznego, a następnie badania ich składu oraz struktury tych związków chemicznych są poważnym wyzwaniem.

Należą do nich feromony agregacyjne, alarmowe, epideiktyczne, pokarmowe, pierwotne, uwalniające, płciowe, sygnałowe, terytorialne, szlakowe i inne, takie jak uspokajające i nekromony. U ssaków mogą dominować feromony starterowe i uwalniające. Feromony te mogą wywoływać reakcje natychmiastowe lub spowolnione.



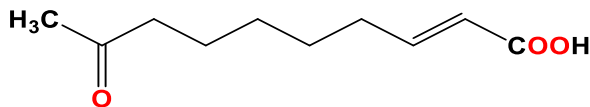
Fot. 8. Borczyńiec południowy



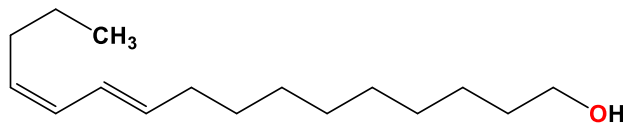
Rys. 5. Budowa cząsteczki cywetonu

- Feromony **agregacyjne** powodują gromadzenie się owadów danego gatunku, które biorą udział w obronie, wyborze partnera i pokonywaniu oporu żywiciela.
- Feromony **alarmowe** ostrzegają o niebezpieczeństwie, uwalniane są podczas ataku drapieżników i mogą wywołać agresję lub skłaniać do ucieczki u zwierząt i owadów. Występują one także w roślinach, mogą powodować wytwarzanie garbników, co zmniejsza smakowość tych roślin jako pożywienia.
- Feromony **płciowe** – seksatraktanty mają za zadanie zwabiać osobniki przeciwnej płci tego samego gatunku. Feromony te mogą brać też udział w aktywności feromonów agregacyjnych.
- Feromony **funkcyjne** pozwalają na ustalanie hierarchii u zwierząt stadnych.
- Feromony **pierwotne** pomagają wywołać zmiany w wydarzeniach rozwojowych i tym różnią się od innych feromonów, które wywołują głównie zmiany w zachowaniu.
- Feromony **epideiktyczne** w dużej mierze zaznaczają miejsca, w których samice owadów składają jaja.
- Feromony **uwalniające** powodują głównie szybkie reakcje w zachowaniu odbiorcy, które są natychmiast redukowane, w przeciwieństwie do feromonów starterowych
- Feromony **terytorialne** zasadniczo wyznaczają granice i tożsamość terytorialną, a zalicza się do nich choćby te znajdujące się w moczu kotów i psów.
- Feromony **sygnałowe** służą do wywoływania krótkich zmian, w tym uwalniania neuroprzekazników.
- Feromony **szlakowe/ślady** zwykle powiązane są z feromonami spożywczymi; są to przede wszystkim lotne węglowodory, które kierują działaniami organizmów od źródła pokarmu w kierunku gniazdowania w celu przetrwania informacji dla innych osobników stada.
- Feromony **uspokajające i nekromony**, które wskazują na rozkład lub śmierć organizmu.

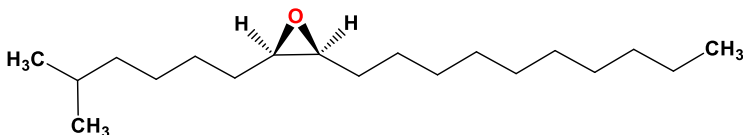
Z chemicznego punktu widzenia feromony stanowią szerokie spektrum związków organicznych zaliczanych do różnorodnych grup: nasyconych i nienasyconych węglowodórów alifatycznych i cyklicznych, alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów, estrów, amin bądź związków wielofunkcyjnych. Nie sposób w tak krótkim opracowaniu zawrzeć tej różnorodności, ale poniżej zostaną przedstawione ciekawe ich przykłady.



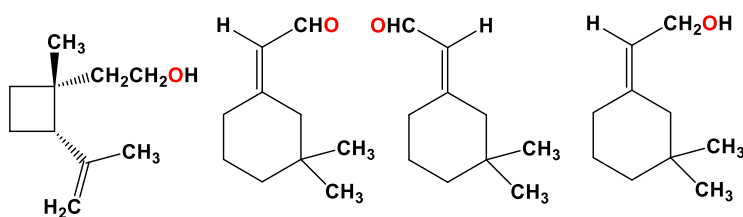
Rys. 6. Substancja królewska pszczoły miodnej – kwas (2E)-9-okso-dekan-2-en-owy.



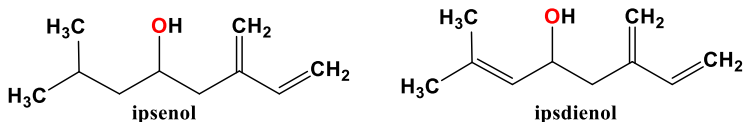
Rys. 7. Wzór strukturalny bombikolu.



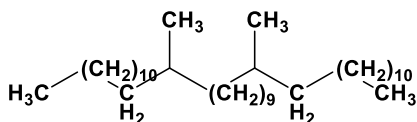
Rys. 8. Budowa cząsteczki feromonu disparluru.



Rys. 9. Cztery składniki mieszaniny stanowiącej feromon płciowy kwiatka bawełnianego.



Rys. 10. Wzory feromonów płciowych kornika drukarza.



Rys. 11. Wzór feromonu płciowego muchy tse-tse: 13,23-dimetylopentatriaktanu.

Przykładem prostego organizmu, w którym wytwarzane mogą być feromony alarmowe, są ukwiały, takie jak *Anthopleura elegantissima*, w których następuje wydzielanie feromonu alarmu **antopleuryny**, a jej działanie polega na zwieraniu czułków u zranionego osobnika i ostrzeganiu sąsiednich osobników o zagrożeniu.

Przykładem feromonu wielofunkcyjnego jest tak zwana ‘**substancja królewska**’ (Rys. 6) wydzielana przez królową matkę pszczoły miodnej, która między innymi przywabia robotnice i hamuje rozwój ich jajników, ale działa też jako feromon płciowy.

Innym przykładem feromonów płciowych jest **bombikol**, $C_{16}H_{30}O$ ((10E-12Z)-heksadeka-10,12-dien-1-ol) (Rys. 7) – atraktant, mający za zadanie zwabiać samców do samic jedwabnika morwowego (*Bombyx Mori*); jest to zarazem pierwszy poznany owadzi feromon. Kolejny przykład to (9Z)-dokozen, wytwarzany przez samice muchy domowej (*Musca domestica*).

Z kolei disparlur ((7R,8S)-7,8-epoksy-2-metylooktadekan, $C_{19}H_{38}O$, Rys. 8) jest feromonem płciowym mniszki brudnicy o bardzo ciekawej budowie, gdyż zawiera trójcłonowy układ cykliczny z atomem tlenu (strukturę epoksydu).

Kwieciak bawełniany, gatunek chrząszcza z rodziny ryjkowcowatych, wytwarza feromon płciowy stanowiący czteroskładnikową mieszaninę związków (Rys. 9).

Feromonem płciowym kornika drukarza jest mieszanina ipsenolu (2-metylo-6-metylenooktan-7-en-4-olu) i ipsdienolu (2-metylo-6-metylenookta-2,7-dien-4-olu) (Rys. 10).

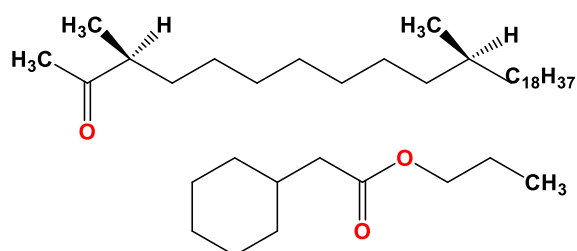
Feromonem płciowym, wytwarzanym przez samice muchy tse-tse (*Glossina pallidipes*) jest 13,23-dimetylopentatriakontan o wzorze sumarycznym $C_{37}H_{76}$ (Rys. 11).

Na feromony płciowe karaczana prusaka (*Blattella germanica*) składa się (3S,11S)-dimetylononakozan-2-on oraz ester – cykloheksylooctan prop-1-ylu (Rys. 12).

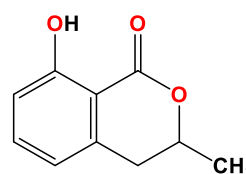
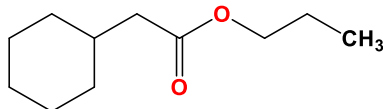
Feromony u wspomnianych wyżej mrówek są różnorodne, gdyż organizmy te tworzą wielopoziomowe społeczności, czego przykładem są **feromony śladu**, będące różnymi związkami chemicznymi u różnych gatunków mrówek. Efekt wydzielania feromonu śladu przez mrówki można obserwować, gdy podążają one jedna za drugą jakby niewi-



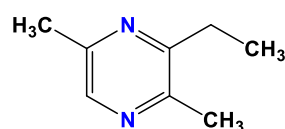
Fot. 9. Wizualny efekt działania feromonu śladu: osobniki tego samego gatunku podążające w obu kierunkach.



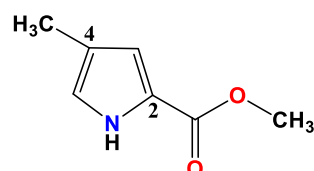
Rys. 12. Feromony płciowe prusaka: (3*S*,11*S*)-dimetylononakozan-2-on (u góry) i cykloheksyloetanian prop-1-ylu (u dołu)



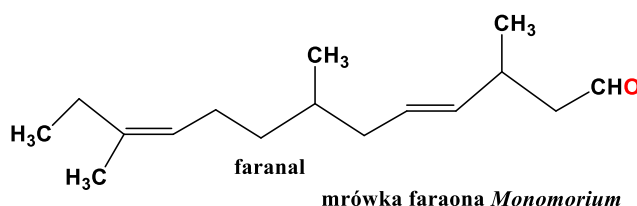
3,4-dihydro-8-hydroksy-3-metyloizokumaryna
Formica ruffa
kartonówka zwyczajna *Lasius (Dendrolasius) fuliginosus*



3-etylo-2,5-dimetylopirazyna
czerwona mrówka *Myrmica*



mrówka liściasta *Atta*
4-metylopirolo-2-karboksylan metylu



faranal

mrówka faraona *Monomorium*

Rys. 13. Wzory feromonów śladu różnych gatunków mrówek

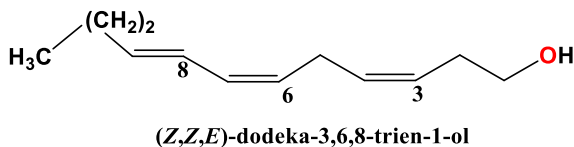
działną ścieżką w obu kierunkach (Fot. 9). Przemieszczając się w kierunku pokarmu zostawiają sygnał dla innych osobników, tworząc znaczony feromonami szlak, przez co przyciągają kolejne mrówki, a gdy źródło pokarmu zostaje wyczerpane, zaprzestają wydzielania feromonu śladu.

Poniżej zestawiono wzory różnych feromonów śladu u różnych gatunków mrówek. Jak się okazuje, choć pełnią tę samą funkcję, poszczególne związki należą do różnych grup związków organicznych (Rys. 13).

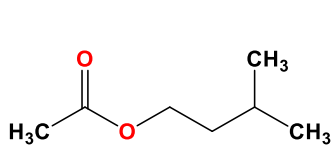
Podobnie u termitów, feromony śladu to wieloskładnikowa mieszanka zawierająca wspólny składnik wywołujący ruch oraz specyficzne związki wtórne, które wywołują określone sposoby przemieszczania się między gatunkami. Przykładowy składnik feromonu śladu pokazany jest na Rys. 14.

Feromon alarmu u pszczoły miodnej, wzywający osobniki do żądlenia w obronie ula, jest estrem kwasu octowego o budowie zaprezentowanej na Rys. 15.

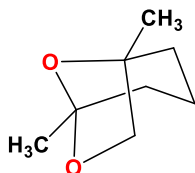
Z kolei wzór feromonu agregacyjnego kornika (*Dendroctonus frontalis*) – frontaliny o wzorze sumarycznym $C_8H_{14}O_2$ przedstawia Rys. 16.



Rys. 14. Budowa feromonu śladu termita *Reticulitermes*.



Rys. 15. Budowa feromonu alarmu pszczoły miodnej: etanian (3-metylo)-but-1-ylu.



Rys. 16. Wzór strukturalny frontaliny – feromonu agregacyjnego kornika.



Fot. 10. Pułapka feromonowa z wylapanymi molami i muszkami owocówkami.

Feromony syntetyczne i pułapki feromonowe

W przypadku feromonów otrzymywanych syntetycznie podstawowym problemem jest to, że w znacznej mierze feromony są związkami mającymi w cząsteczkach co najmniej jeden asymetryczny atom węgla. Produktami reakcji zazwyczaj są oba enancjomery/ stereoizomery. Przykładem jest chociażby wspomniany wcześniej bom-bikol (10*E*,12*Z*), który działa od stężenia progowego ok. 10^{-12} $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, natomiast jego stereoizomer (10*Z*,12*Z*) dopiero od 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Syntetyczne feromony stały się integralną częścią metod monitorowania i zwalczania szkodników, w tym do masowego łapania, przyciągania i zabijania. Feromony syntetyczne stosuje się także do monitorowania populacji kluczowych szkodników owadów w celu prognozowania regionalnych i czasowych ognisk ich gromadzenia. Feromony wykorzystuje się także w programach wykrywania obecności owadów w obszarach kwarantanny wokół międzynarodowych lotnisk i stoczn. Feromony syntetyczne wykorzystuje się także jako środki zakłócające krycie w celu zwalczania szkodników w sadach.

Feromony agregacyjne stosowane do zwalczania szkodników mogą być ekologicznie, selektywne, skuteczne i nietoksyczne. Wykorzystywane są w pułapkach feromonowych, zarówno w użytku domowym np. na mole spożywcze (Fot. 10), jak i w zastosowaniu do ochrony roślin np. uprawach rolnych i w lasach – w przypadku szkodników takich, jak np. kornik drukarz. Wobec tego szkodnika przygotowuje się pułapki feromonowe zawierające feromon tego owada: ipsenol i ipsdienol (Rys. 10).

Podsumowanie

Zwierzęta porozumiewają się pomiędzy sobą w złożony sposób. Poza oczywistymi sygnałami wizualnymi, dotykowymi czy dźwiękowymi istnieją również znacznie bardziej wyszukane, jakimi są sygnały chemiczne odpowiedzialne za szeroką gamę reakcji przez nie wywołanych. Związki te mają często skomplikowaną budowę cząsteczek, a biosyntetyzowane są w organizmach zwierząt bez użycia złożonej aparatury i specjalnych warunków reakcji.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza



Foto – Adobe Stock

Literatura:

- [1] P. Ręk. Kosmos. Problemy nauk biologicznych. Seria A, Biologia / Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika, 2010, 59, 3-4, 459-46
- [2] J. P. Hailman, 1977. Optical signals: animal communications and light. Indiana University Press, Bloomington.
- [3] E. O. Wilson, 1975. Sociobiology: the new synthesis. Belknap Press of Harvard University Press, Cambridge.
- [4] E. Białecka-Florjańczyk, J. Włostowska, Chemia organiczna. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003.
- [5] Jacqueline B. Marcus and Associates, Aging, Nutrition and Taste. Nutrition, Food Science and Culinary Perspectives for Aging Tastefully. Chapter 5 – A Smell Primer. 2019, 141-172.
- [6] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
- [7] M. Jacobson, Insect pheromones. w' The Physiology of Insecta' (Second Edition), vol. III, 1974.
- [8] S.C. Pratt, Trail Pheromone. Collective Intelligence in Social Animals. Encyclopedia of Animal Behavior, 2010, s. 303-309.

Zaangażujemy uczniów budując z nimi modele cząsteczek!

Nie na każdej lekcji udaje nam się przeprowadzić doświadczenia. Jednak zawsze staramy się aby nasze lekcje były ciekawe. Możemy uruchomić wyobraźnię uczniów pozwolić im samodzielnie ułożyć cząsteczki, o których im opowiadamy. Dużo łatwiej zapamiętają omawiany materiał!

Umożliwią to edukacyjne zestawy modeli kulkowych atomów do budowy cząsteczek „Atomki” zaprojektowane z myślą o nauczycielach i korepetytorach chemii. Każdy z zestawów jest przemyślany, a liczby poszczególnych atomów zostały tak dobrane, aby uczniowie mogli ułożyć cząsteczki z aktualnej podstawy programowej.

W ramach wsparcia nauczyciela prowadzimy bloga, gdzie już znajduje się kilkadziesiąt propozycji ciekawych lekcji i zajęć pozalekcyjnych z użyciem zestawów i ciągle przybywają nowe.

Zachęcamy do rozdawania zestawów uczniom. Nie należy bać się uszkodzenia lub zagubienia pojedynczych elementów z zestawu, gdyż istnieje prosta możliwość niedrogo ich dokupienia.

Szkoła podstawowa

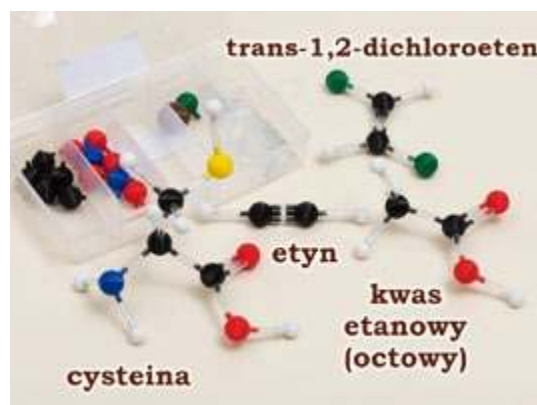
Zestawy uproszczone dostosowane są do nauki chemii na poziomie szkoły podstawowej z wykorzystaniem klasycznego pojęcia wartościowości. Ściśle zachowane są kąty pomiędzy wiązaniami, a wiązania potrójne są wyraźnie krótsze. Dzięki temu uczeń może zobaczyć i łatwo zapamiętać prawdziwy kształt cząsteczek.

Brak jest zbędnych komplikacji niezrozumiałych dla ucznia szkoły podstawowej; wiązania koordynacyjne zastępowane są wiązaniem podwójnym, a wolne pary elektronowe nie są pokazywane.

Szkoła średnia

Zestawy zawierające atomy dostosowane do budowy struktur Lewisa (tzw. wzorów elektronowych). Geometria atomów odpowiada przewidywaniom modelu VSEPR i odpowiedniej hybrydyzacji poszczególnych atomów.

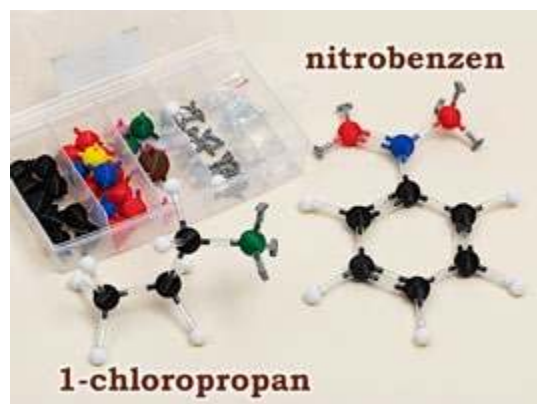
Są to jedyne zestawy dostępne na polskim rynku, który umożliwiają poprawne zbudowanie ważnych jonów nieorganicznych zawierających wiązania koordynacyjne, związków hiperwalencyjnych, granicznych struktur rezonansowych, licznych kompleksów organicznych i nieorganicznych, cząsteczek organicznych zawierających wiązania koordynacyjne, jonów organicznych oraz ważnych struktur przejściowych — karbokationów i karboanionów.



Fot. 1. Zestaw do chemii organicznej, szkoła podstawowa, 100 elementów



Fot. 2. Zestaw do chemii nieorganicznej, szkoła średnia, 150 elementów



Fot. 3. Zestaw do chemii organicznej, szkoła średnia, 150 elementów



Prometeusz tu i tam

Romuald Hassa

Tytan Prometeusz ulepił człowieka z gliny zmieszanej ze łzami. Obdarzył go też duszą, którą były iskry boskiego ognia ukradzione z rydwanu boga Heliosa. Co więcej, dał ludziom ogień, nauczył ich gotować jedzenie, uprawiać rolę, przetapiać metale, kuć zbroje, budować domy, czytać, pisać i ujarzmić siły przyrody. Zeus skazał go za to na wieczne męki. Każdego ranka orzeł wyjadał przykutemu do skały Prometeuszowi wątrobę, która odrastała przez resztę dnia i nocy. Po wielu latach cierpienia tytan został uwolniony przez Heraklesa – syna Zeusa(!).

Prometeusz znalazł swoje miejsce również w układzie okresowym – jest ono oznaczone liczbą atomową 61 i znajduje się w grupie lantanowców. Być może dlatego, że męki Prometeusza nie były wieczne, pierwiastek promet nie ma stabilnych izotopów.

Istnienie prometu zostało zasugerowane w 1902 roku przez czeskiego profesora Uniwersytetu w Pradze, Bohuslava Braunera, który badał właściwości znanych wówczas lantanowców. Stwierdził on, że neodym ($Z=60$) i samar ($Z=62$) tak znacząco różnią się właściwościami, że pomiędzy nimi musi być obecny nieznan jeszcze pierwiastek. Przewidywania te potwierdził w 1914 Henry Moseley. Wykazał on, że liczba atomowa pierwiastka może być mierzalną właściwością pierwiastków i po ustaleniu liczb atomowych znanych sobie pierwiastków stwierdził brak pierwiastków o liczbach porządkowych $Z = 43, 61, 72, 75, 85, \text{ and } 87$.

Dlaczego wszystkie izotopy prometu są niestabilne?¹ Odpowiedzią na to pytanie jest reguła sformułowana przez Josefa Mattauca w 1934 roku. Mówi ona, że jeśli dwa sąsiednie pierwiastki w układzie okresowym mają izotopy o tej samej liczbie masowej, to jeden z tych izotopów musi być radioaktywny lub, innymi słowy, dwa nuklidy o tej samej liczbie masowej (izobary) mogą być stabilne tylko wtedy, gdy ich liczby atomowe różnią się o więcej niż jeden. Promet nie ma stabilnych izotopów, ponieważ każdy z sąsiednich pierwiastków w układzie okresowym – neodym i samar – ma izotopy stabilne lub nieulegające rozpadowi β^- dla każdej liczby masowej w zakresie, w którym izotopy prometu nie ulegają temu rozpadowi.

Przykładowo:

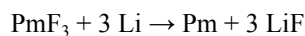
¹⁴³ Nd – trwały	¹⁴³ Pm – wychwyt elektronu	¹⁴³ Sm – β^+
¹⁴⁴ Nd – α	¹⁴⁴ Pm – wychwyt elektronu	¹⁴⁴ Sm – trwały
¹⁴⁵ Nd – trwały	¹⁴⁵ Pm – wychwyt elektronu	¹⁴⁵ Sm – wychwyt elektronu
¹⁴⁶ Nd – trwały	¹⁴⁶ Pm – β^- i wychwyt elektronu	¹⁴⁶ Sm – α
¹⁴⁷ Nd – β^-	¹⁴⁷ Pm – β^-	¹⁴⁷ Sm – α
¹⁴⁸ Nd – trwały	¹⁴⁸ Pm – β^-	¹⁴⁸ Sm – α

W roku 1926 dwa (włoski i amerykański) niezależne zespoły badawcze ogłosiły odkrycie nowego pierwiastka. Autorami pierwszych doniesień byli Luigi Rolla i Lorenzo Fernandes, pracujący we Florencji. Po zbadaniu próbek minerału monacytu² pochodzącego z Brazylii mieli otrzymać pierwiastek o $Z = 61$, który nazwali na cześć miasta *florentium*. Druga grupa to naukowcy pracujący na Uniwersytecie Illinois w Urbanie i Champaign (USA) – Smith Hopkins i Len Yntema. Zaproponowali oni nazwę *illinium* na cześć nazwy uniwersytetu. Informacje te nie zostały jednak potwierdzone (widma stanowiące rezultat badań okazały się być zbiorem linii widmowych neodymu i praeodymu oraz zanieczyszczeń – baru, chromu i platyny).

Podobnie nie potwierdzono wyników badań prowadzonych na Uniwersytecie Stanowym Ohio w Columbus w 1938, a ogłoszonych w 1941 przez zespół w składzie H. B. Law, J. B. Kurbatow, M. L. Pool i L. L. Quill. Amerykanie twierdzili, że otrzymali prawdopodobnie dwa izotopy poszukiwanego pierwiastka podczas bombardowania neodymu szybkimi neutronami. Pierwiastek ten nazwali *cyclonium* (Cy), jednak nie wyizolowali go i nie zbadali jego widma.

Promet (Pm) został otrzymany i scharakteryzowany w 1945 r. przez Charlesa D. Coryella, Jacoba A. Marinsky'ego i Lawrence'a E. Glendenina podczas analizy produktów rozszczepienia uranu w grafitowym reaktorze atomowym oraz podczas bombardowania izotopu ¹⁴⁶Nd neutronami (powstaje wówczas izotop ¹⁴⁷Nd, który ulegając przemianom β^- tworzy ¹⁴⁷Pm) w *Clinton Laboratories* w Knoxville w stanie Tennessee (obecna nazwa ośrodka to Oak Ridge National Laboratory). Jednak informacja o odkryciu została ogłoszona dopiero w 1947 roku. Odkrywczy zaproponowali początkowo nazwę *clintonium* na cześć nazwy ośrodka badawczego. Nazwę *prometheum* (na cześć Prometeusza) zaproponowała Grace Mary Coryell – żona Charlesa D. Coryella (1945). Ostateczna nazwa angielska/łacińska *promethium* została przyjęta w 1949 roku. Nazwa miała symbolizować „jednoczesną odwagę / śmiałość, jak i możliwe niewłaściwe użycie ludzkiego intelektu” oraz wiarę Grace Mary Coryell, że jej mąż i współpracownicy, otrzymując promet, skradli bogom ogień.

Czysty metal otrzymał w 1963 roku Fritz Weigel w reakcji:



(w próżni w tyglu tantalowym; przy 10-krotnym nadmiarze litu).

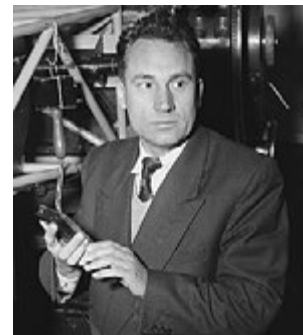
Obecnie lit jest zastępowany przez wapń. W 1974 roku przeprowadzono reakcję redukcji Pm_2O_3 za pomocą toru

¹ Podobna sytuacja jest obserwowana dla technetu. Reguła dotyczy pierwiastków do ołowiu włącznie.

² monacyt - [(Ce,La,Ne,Pr,Th,Y)PO₄ – fosforan(V) ceru, lantanu i innych lantanowców (głównie neodymu i praeodymu) toru, itru, uranu]



Charles D. Coryell, Jacob A. Marinsky, Lawrence E. Glendenin (<https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium>)



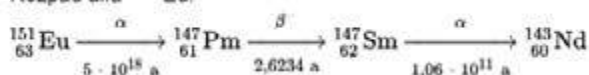
Antoni Przybylski (https://en.wikipedia.org/wiki/Antoni_Przybylski)

w temperaturze 1600°C. Promet (dokładnie izotop ^{147}Pm) może być produkowany na gramową skalę.

Występowanie prometu w śladowych ilościach (4 części masowe na 10^{18}) na Ziemi potwierdzono w 1968 roku. Dwa naturalne źródła prometu to:

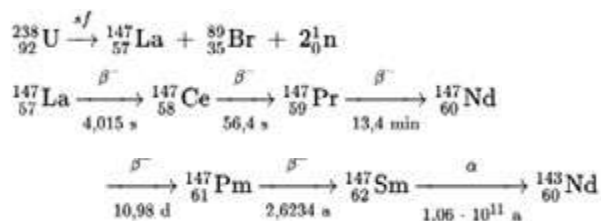
- 1) bardzo rzadka przemiana α izotopu europu-151 (powstaje izotop ^{147}Pm ; czas połowicznego rozpadu izotopu europu wynosi $5 \cdot 10^{18}$ lat; w przemianie tej powstaje ok. 15 g prometu zawartego w skorupie ziemskiej!)

Rozpad alfa ^{151}Eu :



- 2) samorzutne rozszczepienie (sf) jąder uranu-238 obserwowane w rudach uranowych z Kongo (powstają różne izotopy; w przemianie tej powstaje ok. 560 g prometu zawartego w skorupie ziemskiej!).

Samorzutne rozszczepienie uranu



Badania widm gwiazd pozwoliły stwierdzić obecność prometu w jednej z gwiazd gwiazdozbioru Andromedy (HR 465) (lata 1971-73), Gwieździe Przybylskiego (HD 101065)³ – jednej z gwiazd gwiazdozbioru Centaura (na niebie południowym) i gwieździe HD 965 (lata: 1961, 2004 i 2007).

Promet ma 41 izotopów o liczbach masowych od 126 do 166 i czasach połowicznego rozpadu od kilkunastu lat do kilkudziesięciu nanosekund. Izotopy o liczbach masowych do 146 włącznie ulegają głównie wychwytowi elektronu prowadzącemu do izotopów neodymu. Izotopy o większych liczbach masowych, począwszy od 147, ulegają głównie przemianie β^- dając izotopy samaru.

Wymienione poniżej najbardziej stabilne izotopy prometu ulegają następującym przemianom promieniotwórczym z okresami półtrwania:

- ^{143}Pm – 265 dni (wychwyt elektronu prowadzi do ^{143}Nd oraz przemiana β^+);
- ^{144}Pm – 363 dni (wychwyt elektronu prowadzi do ^{144}Nd oraz przemiana β^+);
- ^{145}Pm – 17,7 lat (wychwyt elektronu prowadzi do ^{145}Nd oraz przemiana α prowadzi do ^{141}Pr);
- ^{146}Pm – 5,53 lat (wychwyt elektronu prowadzi do ^{146}Nd oraz przemiana β^- prowadzi do ^{146}Sm);
- ^{147}Pm – 2,6234 lat (β^- prowadzi do ^{147}Sm).

Promień atomowy prometu wynosi 183 pm (wartość wynikająca z obliczeń jest większa i wynosi 205 pm), a promień kowalencyjny wyliczono 199 pm. Promień jonu Pm^{3+} wynosi 97 pm (dla związków o liczbie koordynacyjnej 6), 110 / 111 pm (dla związków o liczbie koordynacyjnej 8), oraz 127 pm (dla związków o liczbie koordynacyjnej 12).

Elektroujemność w skali Paulinga wynosi 1,13 (jest nieco wyższa od elektroujemności wapnia, ale niższa od elektroujemności magnezu), w skali Allreda-Rochowa wynosi natomiast 1,07.

Konfiguracja atomu prometu w stanie podstawowym to $[\text{Xe}]4f^66s^2$. Analizując kolejne wartości energii jonizacji, począwszy od wartości pierwszej energii jonizacji, łatwo zauważyć ich zależność od konfiguracji elektronowej atomu w stanie podstawowym. Wynoszą one odpowiednio, w kolejności rosnącej liczby odbieranych elektronów: (dwa elektrony 6s) 540, 1050, (pięć elektronów 4f) 2150, 3970, 5950, 8200, 9750, (sześć elektronów 5p) 11200, 13300, 15000, 16800, 19500, 22100, (dwa elektrony 5s) 23900 i 26000 oraz kolejne elektrony głębszych podpowłok (tu: 4d) 41500, 44600, 48000, 51500, 54900, 58800 kJ/mol.

Właściwości fizyczne prometu

Pierwiastek w warunkach normalnych jest srebrzystym, paramagnetycznym ciałem stałym, tworzącym dwie odmiany alotropowe: $\alpha\text{-Pm}$ o gęstości $7,264 \text{ g/cm}^3$ (porównywal-

3 W roku 1961 polski astronom Antoni Przybylski (1913-1985; od 1950 roku mieszkający i pracujący w Australii) odkrył gwiazdę charakteryzującą się nietypowym widmem i nazwaną jego nazwiskiem. Zawierała ona stosunkowo niewielkie ilości żelaza i niklu, ale znaczne (więcej niż typowe) – strontu, skandu, itru, lantanowców, toru, aktynu, protaktynu, uranu, technetu i prometu. Prawdopodobnie obecne są także pierwiastki transuranowe od Np do Es.

nej z gęstością żelaza) i powstającą powyżej 890°C odmianę β -Pm o gęstości 6,99 g/cm³. Promet topi się w temperaturze 1042°C a wrze w temperaturze równej 3000°C. Metal charakteryzuje się przewodnością cieplną równą 17,9 W/(m·K) będącą 24 razy mniejszą od przewodności cieplnej srebra (najlepszy przewodnik ciepła). Oporność elektryczna jest oszacowana na 0,75 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ i jest ponad 47 razy większa od oporności elektrycznej srebra (15,87 n $\Omega\cdot\text{m}$). Sole prometu, na skutek zachodzących przemian promieniotwórczych, świecą w ciemności bładoniebieskim lub zielonkawym światłem.

Właściwości chemiczne prometu

Ze względu na niestabilność prometu chemia tego pierwiastka i jego związków jest mało poznana. Promet tworzy związki na III stopniu utlenienia (konfiguracja jonu Pm^{3+} to $[\text{Xe}] 4f^4$) i mają one z reguły barwę żółtą, różową lub czerwoną. Jest bardzo prawdopodobne, że w roztworze wodnym jony $\text{Pm}^{3+}(\text{aq})$ są obecne w postaci jonów kompleksowych $[\text{Pm}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$ (nadających roztworowi barwę). Standardowy potencjał redukcji dla układu $\text{Pm}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Pm}$ wynosi $E^\circ = -2,29$ lub $-2,423\text{V}$.⁴ Wartość ta jest zbliżona do wartości standardowego potencjału redukcji Mg^{2+} ($E^\circ = -2,36\text{V}$). Oznacza to, przez analogię, że promet rozтворя się wolno w zimnej wodzie i dość szybko w wodzie cieplej. W reakcji z wodą i rozcieńczonymi kwasami wydziela się wodór. Standardowy potencjał redukcji dla układu $\text{Pm}(\text{OH})_3 + 3e^- \rightleftharpoons \text{Pm} + 3\text{OH}^-$ wynosi $E^\circ = -2,76\text{V}$. Przypuszcza się, że mogą istnieć również termodynamicznie trwałe związki prometu na II stopniu utlenienia: PmO , PmS , PmF_2 , PmCl_2 i PmI_2 .

Niektóre znane związki prometu

Do tej pory otrzymano około 100 związków prometu.⁵ Poniżej przedstawiono charakterystykę wybranych związków.

Pm_2O_3 – ciało stałe krystaliczne barwy białej lub lawendowej (fioletowej). Tlenek ma charakter zasadowy. Powstaje w reakcji prometu z tlenem (temp. 150°C) z powietrza lub podczas termicznego rozkładu szczawianu prometu(III) w temp. 800°C. Gęstość tlenku wynosi około 6,8 g/cm³, a temperatura topnienia 2130°C. W temperaturach wyższych niż 800°C tworzy inne struktury przestrzenne, o wyższych gęstościach wynoszących około 7,5 g/cm³ i barwach fioletoworóżowej lub koralowoczerwonej.

$\text{Pm}(\text{OH})_3$ – jasnobrażowe ciało stałe nierozpuszczalne w wodzie, które powstaje w reakcji strącania z użyciem roztworu amoniaku i zakwaszonych roztworów soli Pm^{3+} . Powstaje także podczas reakcji metalu z wodą.

PmF_3 – purpurowo-różowe krystaliczne ciało stałe, słabo rozpuszczalne w wodzie. Powstaje po dodaniu kwasu fluorowodorowego do roztworu azotanu(V) prometu(III) lub w reakcji tego metalu z gazowym fluorem. Sól bezwodna ma



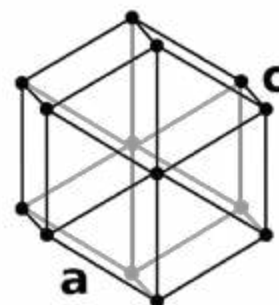
Roztwór zawierający jony Pm^{3+} (<https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium>)



Tlenek prometu(III) ([https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_oxide))



Metaliczny promet (<https://corsicall.com/rare-earth-metals/promethium/>)



Struktura krystaliczna α -Pm (<https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium>)

gęstość równą 6,72 g/cm³ i temperaturę topnienia 1338°C. Podczas ogrzewania hydratu $\text{PmF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ otrzymuje się tlenofluorek prometu(III) PmOF o barwie fioletoworóżowej.

PmCl_3 – lawendowe/fioletowe krystaliczne ciało stałe, dobrze rozpuszczalne w wodzie. Powstaje podczas ogrzewania tlenku prometu(III) w strumieniu suchego chlorowodoru w temperaturze 580°C, w reakcji wodorotlenku z kwasem solnym lub metalu z gazowym chlorem. Gęstość związku wynosi 4,19 g/cm³ a temperatura topnienia 655°C. Podczas ogrzewania PmCl_3 w obecności wody otrzymuje się tlenochlorek prometu(III) PmOCl barwy białoróżowej.

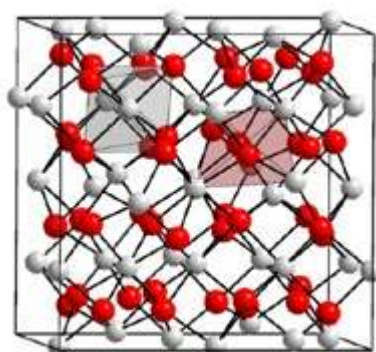
PmBr_3 – czerwone krystaliczne ciało stałe. Powstaje podczas ogrzewania tlenku prometu(III) w strumieniu suchego bromowodoru w temperaturze 580°C lub reakcji metalu z gazowym bromem. Jego gęstość wynosi 5,45 g/cm³, a temperatura topnienia 624 / 660°C. Podczas ogrzewania PmBr_3 w obecności wody otrzymuje się tlenobromek prometu(III) PmOBr .

PmI_3 – czerwone krystaliczne ciało stałe. Związek powstaje podczas ogrzewania tlenku prometu(III) z jodkiem glinu AlI_3 w temperaturze 500°C, metalu z gazowym jodem lub w reakcji chlorku prometu(III) z suchym jodowodem. Tlenojodek prometu(III) PmOI powstaje podczas ogrzewania tlenku prometu(III) z mieszaniną $\text{HI} + \text{I}_2$. Temperatura topnienia wynosi 695°C.

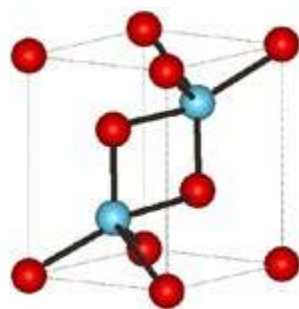
⁴ wartość -2,423V podaje strona niemiecka Wikipedii

⁵ Listę znanych związków podano na stronie: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Promethium#section=Compounds> obejmuje ona oprócz opisanych powyżej, szereg związków z mniej lub bardziej „egzotycznymi” związkami organicznymi, np złożonymi aminami, alkoholami, tiolami, kwasami organicznymi

W kolejnych rysunkach struktur krystalicznych kule szare oznaczają jony Pm^{3+} natomiast kule innej barwy oznaczają jony tlenu O^{2-} lub fluorowców X^- .



regularna



heksagonalna

Struktura krystaliczna Pm_2O_3 ([https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_oxide))

$\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ – różowe krystaliczne ciało stałe, dobrze rozpuszczalne w wodzie, powstające w reakcji metalu lub wodorotlenku prometu(III) z kwasem azotowym(V).

$\text{Pm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – słabo rozpuszczalne w wodzie ciało stałe o gęstości równej $2,86 \text{ g/cm}^3$.

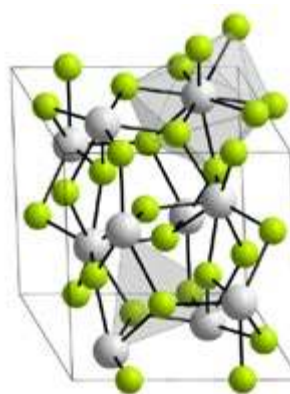
$\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – słabo rozpuszczalne w wodzie ciało stałe.

Inne znane sole to mrówczan i octan prometu(III).

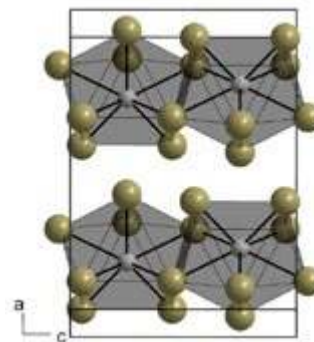
Zastosowania prometu

Większość otrzymywanego prometu znajduje zastosowania jedynie w badaniach naukowych. Wyjątek stanowi izotop ^{147}Pm stosowany także poza laboratoriami np., w następujących celach:

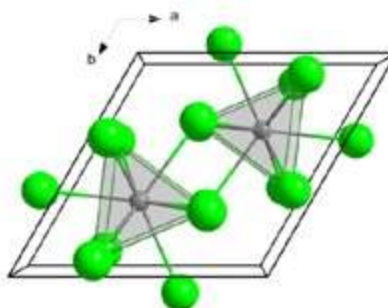
- do otrzymywania świecących farb zawierających luminofor (np. siarczek cynku aktywowany jonami Cu^{2+}). Substancja ta po pochłonięciu promieniowania β^- emitowanego przez izotop prometu świeci jasnozielonym światłem. Promet może w przyszłości zastąpić stosowany do tej pory izotop radu-226 emitujący promieniowanie α i powodujący „starzenie” luminoforu. Przykładowo promet znalazł w ten sposób zastosowanie do oświetlania instrumentów pokładowych w module lądującym misji Apollo podczas lotów na Księżyc;
- w bateriach atomowych (betawoltaicznych, których pierwsze typy powstały już w 1964 roku). Pierwsze komercyjne zastosowania baterii to zasilanie rozruszników serca i wykorzystanie ich jako źródła energii w satelitach i sondach kosmicznych;



Struktura krystaliczna PmF_3 ([https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)-fluoride](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)-fluoride))



Struktura krystaliczna PmBr_3 ([https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)-bromide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)-bromide))



Struktura krystaliczna PmCl_3



Świecąca mieszanina chlorku prometu(III) i siarczku cynku ([https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)-chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)-chloride))

- do budowy mobilnych/przenośnych źródeł promieniowania rentgenowskiego (promieniowanie rentgenowskie powstaje, gdy promieniowanie β^- emitowane przez izotop prometu oddziałuje z takimi metalami bloku d , jak: kobalt, iryd, rod, platyna, nikiel i złoto);
- do radiometrycznych pomiarów grubości różnych obiektów (w miernikach wykorzystuje się pomiar zmian intensywności promieniowania β^- emitowanego przez ^{147}Pm). Za pomocą takich mierników określa się np. grubość liści niektórych drzew cytrusowych, a przez to oznacza zawartość wody w liściach; mierzy się również w czasie rzeczywistym zawartość pyłów zawieszonych lub zawartość pestycydów w różnych środowiskach wodnych);
- do budowy laserów stosowanych w systemach komunikacji satelita – zanurzona łódź podwodna.

Dr Romuald Hassa

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

Literatura:

dostęp do stron internetowych [01.-04.02.2024]

- [1] Malecki J. G., *Historia odkryć pierwiastków chemicznych*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2018, s. 185-191 oraz <https://www.malecki.chemia.us.edu.pl/pierwiastki/pierwiastki-otrzymane-sztucznie/promet/>
- [2] Karas M., *Z historii odkrycia pierwiastków ziem rzadkich*, KWARTALNIK HISTORII NAUKI I TECHNIKI, 65 (4), 2020, s. 101–121.
- [3] *Discovery of Promethium*, Oak Ridge National Laboratory Review, 36 (1), 2003, oraz Marshall, J. L., Marshall, V. R., *Rediscovery of the elements: The Rare Earths – The Last Member*, The Hexagon, Spring 2016, s. 4–9.
- [4] Elkina V., Kurushkin M., *Promethium: To Strive, to Seek, to Find and Not to Yield*, Front. Chem., Sec. Inorganic Chemistry, Volume 8 – 2020 (<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00588/full>)
- [5] Cotton F., Wilkinson G., Murillo C., Bochmann M., *Advanced Inorganic Chemistry* (6th ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999, s. 1108-1129.
- [6] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, T 2., PWN, Warszawa, 2002, s. 991-1005.
- [7] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Promethium> oraz wszystkie sekcje podane na stronie, w tym: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Promethium#section=Compounds>
- [8] Lide, D. R. (ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (90th ed.). Boca Raton / Taylor and Francis, FL: CRC Press, 2010.
- [9] Kondev F. G., Wang M., Huang W. J., Naimi S., Audi G., *The NUBASE2020 evaluation of nuclear properties*, Chinese Physics C; 45 (3): 030001; 2021 oraz Live Chart of Nuclides: nuclear structure and decay data (<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>)
- [10] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/61/promethium>
- [11] <https://www.webelements.com/promethium>
- [12] strony internetowe Wikipedii z odnośnikami tam cytowanymi: <https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium> <https://ru.wikipedia.org/wiki/Прометий> <https://de.wikipedia.org/wiki/Promethium> <https://fr.wikipedia.org/wiki/Prom%C3%A9thium> https://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_promethium https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium_compounds [https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_oxide) [https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_hydroxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_hydroxide) [https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_fluoride](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_fluoride) [https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_chloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_chloride) [https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_bromide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_bromide) [https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium\(III\)_iodide](https://en.wikipedia.org/wiki/Promethium(III)_iodide) https://en.wikipedia.org/wiki/Przybylski%27s_Star



Komitety Główny Olimpiady Chemicznej

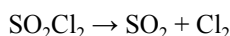
70. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap II

Zadania teoretyczne

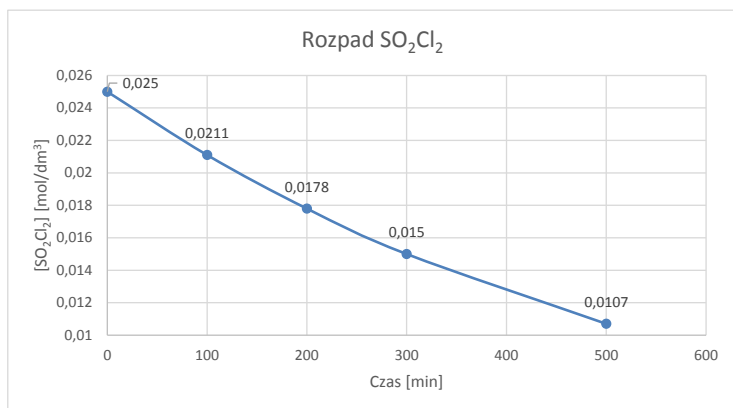
ZADANIE 1

Kinetyka rozpadu chlorku siarczyny

Dla reakcji rozpadu SO_2Cl_2 w temperaturze 110°C :



zanotowano zmianę stężenia substratu w czasie i otrzymano poniższy wykres (linia ciągła na tym wykresie jest tylko linią pomocniczą, pomiaru dokonano w pięciu punktach widocznych na wykresie):



Polecenia:

- Podaj całkowity rząd tej reakcji. Uzasadnij swoją odpowiedź.
- Zapisz równanie kinetyczne tej reakcji.
- Podaj stałą szybkości k tej reakcji. Uzasadnij swoją odpowiedź odpowiednimi obliczeniami.
- Podaj czas połowicznego rozpadu $t_{1/2}$ dla tej reakcji i wyraż go w godzinach.
- Historycznie SO_2Cl_2 otrzymywano przez utlenianie chlorku tionyłu (SOCl_2) np. za pomocą tlenku manganu(IV). Zapisz równanie takiej reakcji redox wiedząc, że jednym ze jej produktów jest tlenek siarki(IV).
- Oblicz czas konieczny do tego, aby przereagowało 99 % substratu (t_{99}) i wyraż go zarówno w godzinach, jak i w funkcji czasu połowicznego rozpadu.
- Załóżmy, że istnieją trzy reakcje, które mają takie same wartości stałych szybkości reakcji, ale różnią się rzędowością (reakcja 0 jest reakcją zerowego rzędu, reakcja 1 reakcją pierwszego rzędu, a reakcja 2 reakcją drugiego rzędu). Dla każdej reakcji wyraż czas konieczny do tego aby przereagowało 99% substratu (t_{99}) w funkcji czasu połowicznego rozpadu ($t_{1/2}$) dla danej reakcji.

ZADANIE 2

Minerał o ciekawych kształtach

W przyrodzie metal **A** występuje w postaci minerału, zielonego hydratu – $\text{A}_3(\text{EO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, który zawiera 29,44 %_{mas.} tego metalu oraz aniony zawierające pierwiastek **E**. W wyniku suszenia próbki minerału o masie 500,00 mg, prowadzącego do całkowitego usunięcia wody hydratacyjnej, zaobserwowano ubytek masy o 120,50 mg. W jego skład, oprócz metalu **A**, bardzo często wchodzi kationy metalu **B**, co ma wpływ na kolor minerału. Kationy pierwiastka A^{2+} identyfikuje się na podstawie próby z roztworem dimetylogliksymu (diacetylodioksymu) w etanolu, w środowisku zasadowym. Kationy metalu B^{2+} identyfikuje się na podstawie próby z roztworem rodanku potasu w środowisku obojętnym lub kwasowym oraz dodatku alkoholu amylogowego. Ponadto, kationy B^{2+} z jonami S^{2-} w środowisku obojętnym lub zasadowym tracą czarny siarczek **BS** zawierający 64,76 %_{mas.} metalu **B**.

Próbkę domieszkowanego minerału $\text{A}_{3-x}\text{B}_x(\text{EO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w kwasie siarkowym(VI) i przygotowano roztwór do analizy w kolbie miarowej o objętości 250 cm^3 . W celu oznaczenia pierwiastka **E** pobrano próbkę o objętości 50 cm^3 . Do zakwaszonej próbki dodano 10 cm^3 jodku potasu o stężeniu $0,100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a wydzielony w reakcji jod miareczkowano roztworem tiosiarcznanu sodu o stężeniu $0,050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (zużyto $13,4 \text{ cm}^3$). Drugą próbkę o objętości 50 cm^3 , po wcześniejszym usunięciu kationów B^{2+} , poddano analizie kationów A^{2+} , polegającej na bezpośrednim miareczkowaniu kompleksometrycznym wobec mureksydu, zużywając $20,9 \text{ cm}^3$ roztworu EDTA o $c=0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Metal **A** otrzymuje się w reakcji redukcji tlenku metalu (**AO**) węglem. Wydzielenie czystego metalu **A** możliwe jest poprzez reakcję metalu z tlenkiem węgla w temperaturze 50°C . Otrzymany stabilny karbonyłek $\text{A}(\text{CO})_4$ w temperaturze 200°C rozkłada się i otrzymuje się metal **A** o czystości od 99,90 do 99,99 %. W przypadku **B**, wychodząc z BCO_3 wobec mieszaniny wodoru i tlenku węgla pod ciśnieniem (250–300 atm) i temperaturze $120\text{--}150^\circ\text{C}$, otrzymuje się stabilny karbonyłek dwurdzeniowy: $\text{B}_2(\text{CO})_8$.

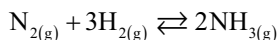
Polecenia:

- Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastki **A** i **E**.

- b. Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj pierwiastek **B**. Omów reakcje wykorzystywane do identyfikacji kationów A^{2+} i B^{2+} .
Narysuj strukturę kompleksu kationu A^{2+} z dimetyloglioksymem.
- c. Na podstawie odpowiednich obliczeń określ skład domieszkowanego minerału.
Zapisz w formie jonowej równania reakcji wykorzystane do oznaczenia anionów EO_4^{3-} .
- d. Wyjaśnij czym spowodowana jest trwałość karbonylku $A(CO)_4$. Potwierdź swoją koncepcję odpowiednimi obliczeniami.
- e. Zapisz równanie reakcji otrzymywania $B_2(CO)_8$.
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($g \cdot mol^{-1}$):
H – 1,00794; O – 15,9994; S – 32,066.

ZADANIE 3***Mała reakcja, wielki proces***

Metoda Habera i Boscha, czyli proces otrzymywania amoniaku z azotu i wodoru przy użyciu katalizatora na bazie żelaza – przyniosła nie tylko dwie nagrody Nobla, ale i rewolucję w syntezie nawozów sztucznych na nieznaną wcześniej skalę.



Reakcja ta charakteryzuje się *bezwzględnymi* wartościami standardowej entalpii ($|\Delta H^\circ|$) oraz entropii ($|\Delta S^\circ|$) wynoszącymi odpowiednio 92,3 kJ/mol N_2 oraz 199,0 J/(K · mol N_2).

Dobór odpowiednich warunków prowadzenia tej jednej z najważniejszych w przemyśle chemicznym reakcji jest kluczowy z perspektywy optymalizacji tak szybkości, jak i termodynamicznej wydajności całego procesu. Rozważania takie można przeprowadzić nawet stosując wygodne uproszczenia i mimo to dojść do poprawnych wniosków.

I. Analizując temperaturową zależność stałej równowagi (K) reakcji syntezy amoniaku zaobserwowano, iż K maleje wraz ze wzrostem temperatury. Temperaturowa zmienność stałej równowagi tego procesu jest powiązana ze standardową entalpią rozważanej reakcji chemicznej. Zakładając praktyczną niezależność ΔH° reakcji od temperatury w jej rozważanym zakresie, z równania izotermi van't Hoffa otrzymujemy zależność:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Polecenia:

- a. Podaj znak standardowej entalpii reakcji syntezy amoniaku; odpowiedź uzasadnij.
- b. Zakładając, iż wszystkie reagenty obecne w procesie syntezy amoniaku zachowują się jak gazy doskonałe – podaj znak standardowej entropii tej reakcji i odpowiedź uzasadnij.

- c. W arkuszu odpowiedzi uzupełnij tabelę danych termodynamicznych o wartości standardowych entalpii tworzenia poszczególnych reagentów (dla warunków $T = 298,15$ K (25°C) oraz $p = 1$ bar (10^5 Pa)).

- d. Zapisz wyrażenie na bezwymiarową stałą równowagi K_1 dla reakcji syntezy amoniaku i oblicz jej wartość dla $T = 298,15$ K (25°C).

Dla reagentów gazowych, w wyrażeniu na termodynamiczną stałą równowagi, poszczególne aktywności gazów można przybliżyć poprzez ich ciśnienia cząstkowe podzielone przez p° (1 bar). Dla reakcji, gdzie wszystkie reagenty są gazowe, termodynamiczna stała równowagi nazywana jest ciśnieniową stałą równowagi.

- e. Oblicz temperaturę, dla której stała równowagi syntezy amoniaku K_2 osiąga wartość 1, przy założeniu niezależności standardowej entalpii (ΔH°) i entropii (ΔS°) reakcji od temperatury.

Jeżeli nie obliczono wartości K_1 w temperaturze 298,15 K, to należy zapisać wzór; na podstawie którego można wykonać takie obliczenie i wstawić do niego odpowiednie dane liczbowe.

II. Mimo że stała równowagi reakcji otrzymywania amoniaku maleje wraz ze wzrostem temperatury, z powodu aktywności katalizatora, rozważany proces prowadzony jest w temperaturze powyżej 450°C oraz pod ciśnieniami przekraczającymi 250 barów. Przeprowadzono doświadczenie, w którym reaktor był zasilany mieszaniną zawierającą początkowo azot i wodór w stosunku molowym 1:4, a temperaturę utrzymywano na stałym poziomie 450°C . Ciśnienie sumaryczne było stałe i wynosiło 300 barów. Po ustaleniu się stanu równowagi stwierdzono, iż przereagowało 63,2% azotu (molowo).

Polecenia:

- f. Wyjaśnij, czy ciśnieniowa stała równowagi zależy od całkowitego ciśnienia w układzie, gdy rozważamy układ złożony z gazów doskonałych?
- g. Wyjaśnij, dlaczego synteza amoniaku prowadzona jest w warunkach zwiększonego całkowitego ciśnienia.
- h. Oblicz równowagowy skład rozważanej mieszaniny reakcyjnej w procentach molowych.
- i. Wyznacz wartość ΔG° reakcji w tej temperaturze. Z powodu drastycznych warunków nie są możliwe uprzednie założenia i skorzystanie z równania van't Hoffa.
- j. W którą stronę (większej ilości substratów czy produktów) pobiegnie reakcja dla stanu początkowego zawierającego amoniak, azot i wodór w stosunku molowym 1:1:1 w temperaturze 450°C i pod sumarycznym ciśnieniem 300 barów? Odpowiedź uzasadnij obliczeniami.

III. Synteza amoniaku z pierwiastków i odwrotny do niej rozkład amoniaku jest procesem wieloetapowym, a stałą szybkości każdego elementarnego etapu opisuje równanie Arrheniusa:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

gdzie E_a oznacza energię aktywacji danego etapu.

W celu uproszczenia rozważmy więc modelową reakcję jednoetapową $A \rightarrow B$ oraz reakcję odwrotną $B \rightarrow A$. Należy założyć również, iż czynnik przedwykładniczy (A) oraz energia aktywacji (E_a) nie zależą od temperatury.

Polecenia:

- k. W zadanej temperaturze stałe szybkości reakcji modelowej wprost i odwrotnej *bez udziału katalizatora* wynoszą odpowiednio k_w oraz k_o , a z katalizatorem k_w' i k_o' . Na podstawie równania Arrheniusa – dokonując odpowiednich wyprowadzeń – wykaż, czy obecność katalizatora (stwarzająca możliwość równoległej reakcji o energii aktywacji obniżonej o wielkość ΔE_a) prowadzi do zmiany stałej równowagi.
- l. Zakładając, że reakcja wprost ($A \rightarrow B$) jest reakcją egzoenergetyczną, wykaż **na podstawie równania Arrheniusa** jak zmienia się (rośnie/maleje) stała równowagi reakcji $A \rightleftharpoons B$ wraz z temperaturą.

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

ZADANIE 4

Synteza związków cyklicznych

Związek **A** o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ reaguje z węglowodorami **B**, **C** i **D**, przy czym wymaga to najczęściej ogrzewania lub użycia kwasów Lewisa jako katalizatorów. W widmie ^1H NMR związku **A** jeden z sygnałów (singlet) ma przesunięcie chemiczne 9,55 ppm. Wszystkie produkty reakcji związku **A** z węglowodorami **B**, **C** i **D** są chiralne. Natomiast węglowodory **B**, **C** i **D** reagują z dwiema cząsteczkami bromu (Br_2), ale różnią się masami molowymi, przy czym nie przekracza ona $90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ponadto wiadomo, że w widmie ^{13}C NMR węglowodorów **B** i **D** widoczne są trzy sygnały. W wyniku ozonolizy (1. O_3 , 2. Me_2S) związków **A** i **C** otrzymano ten sam produkt **A1** zawierający 50,0 %_{mas} węgla.

W wyniku reakcji **A** z **B** powstaje mieszanina diastereoizomerów **B1** i **B1'**. Ich redukcja wodorem (1-2 atm., 20°C)

na katalizatorze palladowym prowadzi do dwóch chiralnych produktów **B2** i **B2'** o masie molowej $138 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Węglowodór **B** reaguje z KOH lub NaH – dodanie bromku etylu do tak wygenerowanego odczynnika prowadzi do produktu/produktów, których uwodornienie ($\text{H}_2/\text{Pd/C}$) daje jeden związek **B3** o masie molowej $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ponadto **B** reaguje z mieszaniną formaldehydu i chlorowodoru metyloaminy w wyniku czego powstaje trzeciorzędowa amina **B4**.

Produktami reakcji **A** z **C** są regioizomery **C1** i **C2**, przy czym ten pierwszy powstaje w zdecydowanej przewadze. Redukcja chiralnego **C1** w warunkach jak podano powyżej ($\text{H}_2/\text{Pd/C}$), prowadzi do powstania achiralnych produktów **C3** i **C3'**, które są względem siebie diastereoizomerami. Ich ogrzewanie z hydrazyną (NH_2NH_2) w obecności KOH prowadzi do tego samego produktu **C4** o masie molowej $126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Reakcja **D** z **A** prowadzi do mieszaniny diastereoizomerów **D1** i **D1'**. Redukcja tej mieszaniny ($\text{H}_2/\text{Pd/C}$) daje jeden racemiczny produkt **D2** o masie molowej $152 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. W wyniku ogrzewania związku **D2** z hydrazyną w obecności KOH powstaje achiralny węglowodór **D3**.

Polecenia:

- a. Narysuj wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D** oraz **A1**, **B1** i **B1'**, **B2** (lub **B2'**), **B3**, **B4**, **C1**, **C2**, **C3** i **C3'**, **C4**, **D1** i **D1'**, **D2**, **D3**. (dla **B1** i **B1'**, **C3** i **C3'**, **D1** i **D1'** nie ma znaczenia, który stereoizomer zostanie przypisany do określonego oznaczenia).
- b. Narysuj strukturę produktu reakcji związku **B2** lub **B2'** z odczynnikiem wygenerowanym z bromobenzenu i magnezu w suchym eterze dietylowym. Wystarczy podać jeden wzór strukturalny (jeśli nie zidentyfikowałeś związków **B2** i **B2'**, użyj do tej reakcji **C3** lub **C3'** lub **D2**).
- c. Związki **B1** i **B1'** można rozróżnić metodami chemicznymi. Obydwa ulegają utlenieniu przy użyciu CrO_3/H^+ . Natomiast tylko jeden z produktów utlenienia reaguje z jodem w obecności NaHCO_3 . W wyniku tej reakcji następuje cyklizacja z utworzeniem pierścienia pięciocłonowego i powstaje jodopochodna o masie molowej $277,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Drugi związek z powodów geometrycznych nie ulega takiej reakcji.

Podaj wzór strukturalny produktu utleniania, który następnie reaguje z jodem oraz wzór strukturalny produktu cyklizacji z jodem.

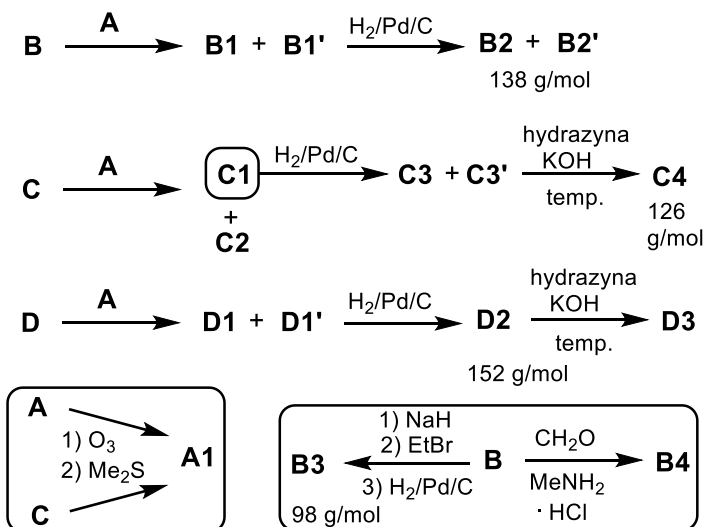
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$\text{C} - 12,0$; $\text{H} - 1,0$; $\text{O} - 16,0$; $\text{I} - 126,9$.

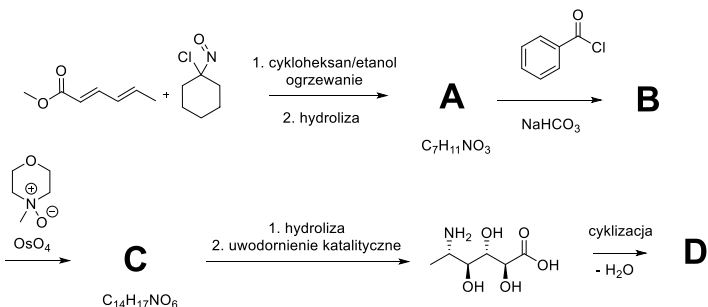
ZADANIE 5

Reakcje 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu

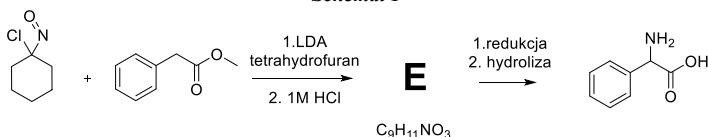
1-chloro-1-nitrozocykloheksan stosowany jest w chemii organicznej jako N-elektrofil oraz jako dienofil w reakcjach typu Dielsa-Aldera. W pierwszym przypadku można go wykorzystać do wprowadzania grupy aminowej w reakcjach z odpowiednimi C-nukleofilami, w drugim do syntezy 1,4-aminoalkoholi.



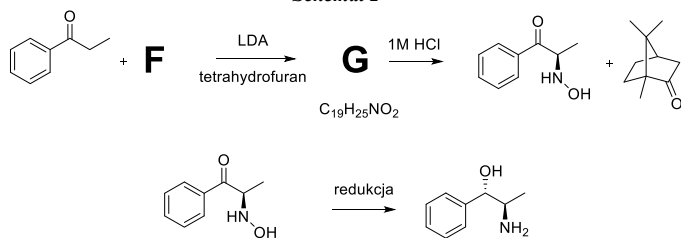
Na poniższych schematach znajdują się przykłady zastosowania 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu i jego pochodnych w syntezie różnych związków organicznych.



Schemat 1

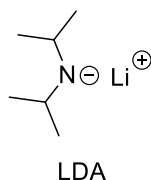


Schemat 2



Schemat 3

Informacje dodatkowe:



- Związki **A–D** są chiralne. Rysując ich struktury pamiętaj o stereochemii. Podanie poprawnego enancjomeru jest oddzielnie punktowane.
- W reakcji hydrolizy prowadzącej do **A** ester zostaje zachowany.
- W reakcji **B** → **C** (Schemat 1) używana jest katalityczna ilość czterotlenku osmu oraz stechiometryczna ilość N-tlenku N-metylomorfoliny. Tego typu układ służy do *cis* dihydroksylowania cyklicznych alkenów. Reakcja zachodzi od mniej zatłoczonej strony pierścienia.
- D** jest związkiem zawierającym sześcioczłonowy pierścień.
- Związek **F** jest chiralnym analogiem 1-chloro-1-nitrozocykloheksanu. Węgiel, do którego przyłączone są chlor i grupa nitrozowa, ma konfigurację (R). Poprawna stereochemia jest oddzielnie punktowana.
- Związek **G** jest nitronem (N-tlenkiem iminy). Ze względu na złożoność tej struktury i różne możliwości jej narysowania stereochemia związku **G** nie podlega punktacji.

Polecenia:

Narysuj struktury związków **A–G**. Dla związków **A–D** i **F** uwzględnij stereochemię.

Zadanie laboratoryjne

Skład stopów specjalnych

Stopy specjalne obejmują m.in. stopy o wysokiej odporności termicznej (tzw. superstopy, w skład których wchodzi głównie chrom i nikiel) jak i stopy lekkie, których głównymi składnikami są glin lub/i magnez. O przeznaczeniu stopów z obydwu grup decyduje ich skład ilościowy jak i jakościowy, obejmujący również dodatki innych metali, takich jak żelazo, mangan, wolfram, molibden i wanad (stopy żaroodporne) oraz tytan, krzem, cynk, miedź (stopy lekkie).

W próbkach **1–3** znajdują się roztwory zawierające pierwiastki wchodzące w skład jednego rodzaju stopu, zaś w próbkach **4–6** drugiego rodzaju. Dla obydwu rodzajów stopów dwie próbki zawierają pojedyncze składniki stopu (powstałe jony mogą być na różnych stopniach utlenienia), natomiast jedna jest mieszaniną dwóch składników. W roztworach znajdują się także jony, które pozostały po rozтворzeniu stopu w odpowiednim czynniku rozpuszczającym (lub po dalszej obróbce roztworu). Wszystkie roztwory po rozтворzeniu stopu rozcieńczono wodą.

Niektóre pierwiastki mogą występować w roztworach do identyfikacji w postaci anionów tlenowych.

W próbkach opisanych literami **A–F** znajdują się (umieszczone w przypadkowej kolejności) roztwory substancji organicznych takich jak alizaryna S (ALS), ferroina (FER), formaldoksym (FMD), czerwień metylowa (CZM), żółcień tytanowa (inaczej żółcień tiazolowa ZTZ) oraz 1,5-difenylokarbazyd (DFK).

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:	Na stanowisku zbiorczym dostępne są:
10 pustych probówek	1 mol·dm ⁻³ roztwór kwasu azotowego(V)
12 pipetek polietylenowych	2 mol·dm ⁻³ roztwór wodorotlenku potasu
5 uniwersalnych papierków wskaźnikowych	3% roztwór wody utlenionej
tryskawkę z wodą destylowaną	1% roztwór fluorku sodu, 0,05 mol·dm ⁻³ roztwór azotanu srebra, 0,05 mol·dm ⁻³ roztwór chlorku baru
	1% roztwór dimetylogliksymu (DMG)
	0,1% roztwór PAN-u (1-(2-pirydyloazo)-2-naftol)

Uwaga 1.: Zawartość jednej próbki, zawierającej dwa składniki stopu, przygotowano przez odparowanie roztworu (po rozтворzeniu stopu w kwasie azotowym(V))

do białych dymów z pewnym kwasem utleniającym (przez wydzielanie się żółtawy gaz i inne lotne produkty z roztrawiania stopu). Następnie rozcieńczono wodą, wygotowano i ostudzono.

Uwaga 2.: Ferroina działa w dość kwaśnym środowisku, wydanego roztworu nie należy rozcieńczać wodą.

Polecenia

- Na podstawie wyglądu i pH otrzymanych roztworów zidentyfikuj, jaki rodzaj stopu masz w probówkach 1–3 oraz 4–6. Przedstaw tok rozumowania.
- Wykryj jony powstałe po rozтворzeniu poszczególnych składników stopów (i ewentualnie po dalszej obróbce roztworu) znajdujące się w probówkach 1–3 oraz 4–6. Identyfikację potwierdź co najmniej dwiema obserwacjami popartymi równaniami lub schematami reakcji dla każdego składnika stopu.
- Zidentyfikuj jony pozostałe z nadmiaru czynnika roztrawiającego w poszczególnych probówkach. Podaj jakie czynniki roztrawiające zastosowano do roztrawiania stopów.
Podaj równania reakcji roztrawiania (i ewentualnie dalszej obróbki) poszczególnych składników stopu.
- Zidentyfikuj substancje organiczne zawarte w probówkach A–F. Wykorzystaj charakterystyczne cechy próbek oraz roztwory z probówek 1–6. Przedstaw tok rozumowania.

Gospodaruj oszczędnie roztworami, dolewki nie są możliwe.

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

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

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

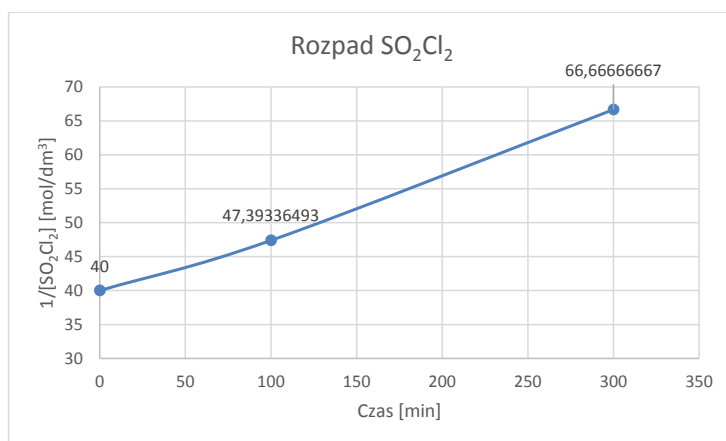
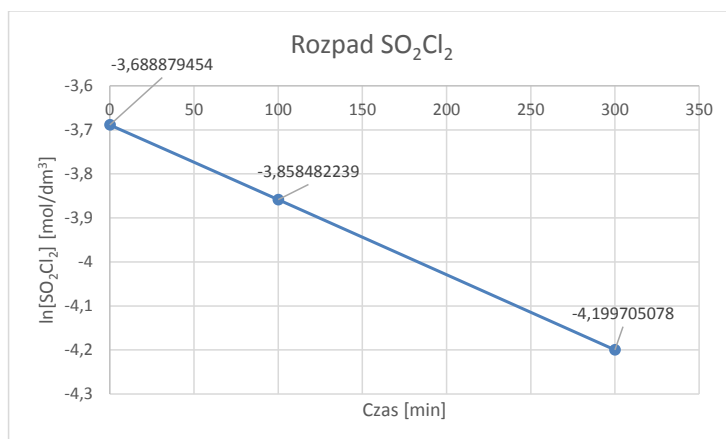
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

- Przedstawiony wykres nie jest prostoliniowy i można odrzucić zerowy rząd reakcji.
Przygotujmy pomocniczą tabelę, gdzie uwzględnimy także $\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ oraz $1/[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ tylko dla trzech wybranych punktów:

czas (min)	$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	$\ln[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$	$1/[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$
0	0,025	-3,69	40
100	0,0211	-3,86	47,4
300	0,015	-4,20	66,7

Naszkicujmy wykresy dla tych funkcji:



Wykres prostoliniowy otrzymujemy dla funkcji logarytmu naturalnego od stężenia substratu, tak więc **jest to reakcja I rzędu**.

- Równanie kinetyczne:

$$v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]$$

- Jest to reakcja I rzędu, więc równaniem, dzięki któremu możemy obliczyć stężenie związku A w dowolnym momencie reakcji jest:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

gdzie $[A]_0$ to stężenie początkowe związku A, k to stała szybkości reakcji, a t to czas.

Zastosujmy $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = 0,025$ oraz $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{300} = 0,015$ dla $t = 300$ min:

$$\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{300}}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} = -k \cdot t$$

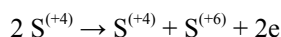
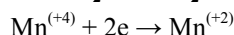
$$k = -\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_{300}}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} : t = -\ln \frac{0,015}{0,025} : 300 = 0,0017 \text{ min}^{-1}$$

- d. Czas połowicznego rozpadu możemy obliczyć ze wzoru dla reakcji I rzędu:

$$t_{1/2} = \ln 2/k = \ln 2/0,0017 = 407,7 \text{ min} = \mathbf{6,8 \text{ h}}$$

Z mniejszą dokładnością, przybliżoną wartość można również odczytać z wykresu, zauważając dla jakiej wartości czasu stężenie substratu spadło o połowę (ok. 400 minut).

e.



- f. Analogicznie jak w punkcie c. zastosujemy wzór:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Tym razem znamy już wartość k , więc użyjemy wartości $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0 = 0,025$ oraz nieznane $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t = 0,01 \cdot 0,025 = 0,00025$ dla czasu t_{99} :

$$\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} = -k \cdot t_{99}$$

$$t_{99} = -\ln \frac{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t}{[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0} : k = -\ln \frac{0,00025}{0,025} : 0,0017 = 2708,9 \text{ min} = \mathbf{45,1 \text{ h}}$$

Biorąc wcześniej obliczoną wartość $t_{1/2} = 6,8 \text{ h}$ możemy zapisać:

$$t_{99} = 45,1/6,8 = \mathbf{6,6 \cdot t_{1/2}}$$

Ten sam problem można rozwiązać na wiele innych sposobów, np.:

$$\ln \frac{C_0}{\frac{1}{100}C_0} = k \cdot t_{99} = \ln(100)$$

$$t_{99} = \frac{\ln(100)}{k} = \frac{4,605}{0,0017} = 2708,9 \text{ min} = \mathbf{45,1 \text{ h}}$$

$$t_{99} = \frac{\ln(100)}{k} = t_{1/2} \cdot x = \frac{\ln(2)}{k} \cdot x$$

$$x = \frac{\ln(100)}{\ln(2)}$$

$$t_{99} = \frac{\ln(100)}{\ln(2)} \cdot t_{1/2} = \mathbf{6,6 \cdot t_{1/2}}$$

- g. Dla reakcji zerowego rzędu: $t_{99} = 1,98 \cdot t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

$$t_{99} = \frac{99C_0}{100k}$$

$$t_{99} = t_{1/2} \cdot \frac{99}{50} = t_{1/2} \cdot \mathbf{1,98}$$

Dla reakcji pierwszego rzędu zależność $t_{99} = 6,6 \cdot t_{1/2}$ jest spełniona dla dowolnego k , ponieważ zarówno t_{99} jak i $t_{1/2}$ zależą w taki sam sposób od k .

Tak samo jest dla reakcji zerowego oraz drugiego rzędu, tzn. wartość t_{99} w funkcji $t_{1/2}$ nie zależy od wartości k .

Dla reakcji drugiego rzędu zastosujemy wzór:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad \text{dla } n = -2$$

$$\frac{[A]^{-1}}{-1} - \frac{[A]_0^{-1}}{-1} = -kt$$

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt$$

Dla $[A] = 0,01 \cdot [A]_0$ otrzymujemy:

$$-\frac{1}{0,01[A]_0} + \frac{1}{[A]_0} = -kt_{99}$$

$$t_{99} = \left(-\frac{1}{0,01[A]_0} + \frac{1}{[A]_0} \right) / (-k)$$

$$t_{99} = \frac{99}{k[A]_0}$$

Z kolei czas połowicznej przemiany dla reakcji drugiego rzędu to:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Porównując te wartości otrzymujemy: $t_{99} = \mathbf{99 \cdot t_{1/2}}$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. Na podstawie ubytku masy obliczamy liczbę moli wody:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1205}{18,015} = 0,006688 \text{ mola}$$

Obliczamy liczbę moli minerału

$$n_{\text{min}} = \frac{0,006688}{8} = 0,0008361 \text{ mola}$$

i na tej podstawie masę molową minerału

$$M_{\text{min}} = \frac{0,5}{0,0008361} = 598,0146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Na podstawie M_{min} i zawartości masowej obliczamy masę molową pierwiastka A:

$$M_{(\text{A})} = \frac{0,2944 \times 598,0146}{3} = 58,685 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$M_{(\text{A})}$ odpowiada masie molowej niklu.

Na podstawie M_{min} i identyfikacji niklu obliczamy masę molową pierwiastka E:

$$M_{(E)} = \frac{598,0146 - (8 \times 18,015) - (3 \times 58,685) - (8 \times 15,9994)}{2} = 74,92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

co odpowiada masie molowej arsenu.

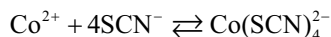
Wzór mineralu o nazwie annabergit:
 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

- b. Na podstawie zawartości pierwiastka **B** obliczamy masę molową $M_{(B)}$:

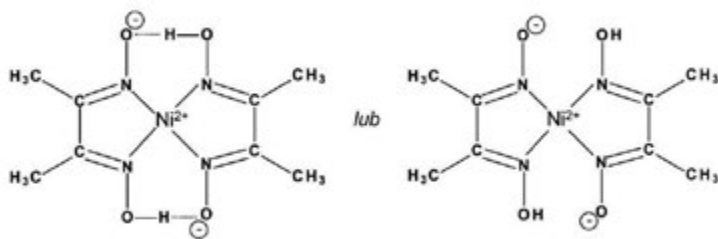
$$M_{(B)} = \frac{0,6476 \times 32,066}{0,3524} = 58,927 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

co wskazuje na kobalt.

Kationy Ni^{2+} w środowisku zasadowym z dimetylogliksymem (dmg) wytrącają czerwony osad $\text{Ni}(\text{dmg})_2$. Kationy Co^{2+} w środowisku zasadowym lub kwasowym z jonami rodankowymi tworzą kompleks:



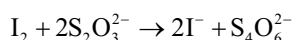
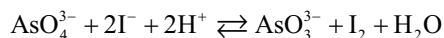
który można wyekstrahować alkoholem amylowym, co prowadzi do otrzymania roztworu o niebieskiej barwie.



Kompleks jonów Ni^{2+} z dimetylogliksymem.

Struktura płaska kompleksu stabilizowana jest przez wiązania wodorowe. Dopuszczalna jest również struktura bez zaznaczonych wiązań wodorowych.

- c. Równania reakcji zachodzących w trakcie przeprowadzonej analizy:



Obliczamy liczbę moli jodu, która jest równoważna liczbie moli jonów arsenowych(V) w próbce o objętości 50 cm^3 :

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{AsO}_4^{3-}} = \frac{0,05 \times 0,0134}{2} = 0,000335 \text{ mola}$$

W całej próbce:

$$n_{\text{AsO}_4^{3-}} = 0,000335 \times 5 = 0,001675 \text{ mola}$$

Liczba moli domieszkowanego mineralu:

$$n_{\text{min. domieszkowanego}} = \frac{0,00167}{2} = 0,0008375 \text{ mola}$$

W analizie kompleksometrycznej na 1 mol **A** przypada jeden 1 mol EDTA.

Obliczamy liczbę moli w próbce o objętości 50 cm^3 :

$$n_A = 0,0209 \times 0,02 = 0,000418 \text{ mola}$$

W całej próbce:

$$n_A = 0,000418 \times 5 = 0,00209 \text{ mola}$$

Całkowita liczba moli kationów A+B:

$$n_{A+B} = 0,0008374 \times 3 = 0,0025125 \text{ mola}$$

$$n_A = 0,00209 \text{ mola}$$

$$n_B = 0,0025125 - 0,00209 = 0,0004225 \text{ mola}$$

Stosunek molowy A:B:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{4,95}{1,00} = \frac{5}{1}$$

Ze względu na jednakową objętość (50 cm^3) obu badanych próbek nie jest wymagane obliczenie składu w odniesieniu do całej próbki o objętości 250 cm^3 .

Wzór domieszkowanego mineralu:

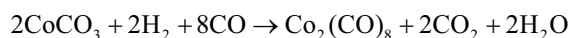


- d. Trwale karbonylki spełniają regułę 18 elektronów. Dla $\text{Ni}(\text{CO})_4$ liczba elektronów walencyjnych dla niklu to 10 elektronów + 4×2 elektrony pochodzące od CO, co daje w sumie 18 elektronów – trwały karbonylek. W karbonylkach wiązanie M-CO ma charakter wiązania wielokrotnego, zgodnie z poniższymi strukturami rezonansowymi:



Bardziej ścisły opis tego wiązania oparty jest na teorii orbitali molekularnych. Po pierwsze, powstaje wiązanie σ w wyniku nakładania się zapelnionego zhybrydyzowanego orbitalu sp atomu węgla z pustym orbitalem atomu metalu. Po drugie, powstaje wiązanie π w wyniku oddania pary elektronów z zapelnionego $d\pi$ lub zhybrydyzowanego $d\pi$ orbitalu metalu do pustego antywiążącego orbitalu $p\pi$ tlenku węgla. Wiązanie π zwiększa własności σ -akceptorowe metalu i σ -donorowe cząsteczki tlenku węgla. Prowadzi to do synergicznego efektu: wzrost trwałości wiązania σ zwiększa siłę wiązania π i na odwrót. (Pełen opis wiązania M-CO nie jest wymogiem koniecznym, może stanowić uzupełnienie obliczeń)

- e. Równanie reakcji otrzymywania $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. $\Delta H^\circ = -92,3 \text{ kJ} / \text{mol N}_2$

Stała równowagi opisywanego procesu maleje wraz ze wzrostem temperatury, co oznacza, iż rozważana reak-

cja jest *egzotermiczna* – wynika to wprost z równania van't Hoffa, które wiąże ze sobą temperaturę zmienność stałej równowagi reakcji chemicznej K z jej efektami energetycznymi. Tym samym znak zmiany entalpii reakcji syntezy amoniaku jest *ujemny*.

W uzasadnieniu można powołać się również na regułę przekory (regułę Le Chateliera), która w prosty sposób opisuje kierunek zmian na podstawie zależności termodynamicznych.

Uzasadnienie jest akceptowalne zarówno w formie opisowej, jak i w matematycznej.

Ze względu na to, że $RT^2 > 0$, otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p < 0 \Leftrightarrow \Delta H^\circ < 0.$$

Na scałkowanym równaniu, przy wzięciu pod uwagę, że $R > 0$:

dla $T_2 > T_1$ mamy $K_2 < K_1$, a więc

$$\ln \frac{K_2}{K_1} < 0 \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0.$$

Z tego wynika, że

$$\Delta H^\circ < 0.$$

Nie jest akceptowalnym uzasadnieniem matematycznym samo zapisanie wyjściowych wzorów bez opisu słownego.

b. $\Delta S^\circ = -199,0 \text{ J/(K} \cdot \text{mol N}_2\text{)}$

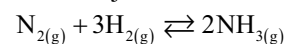
W toku reakcji *maleje* liczba moli reagentów gazowych (co można zaobserwować na podstawie współczynników stechiometrycznych). Entropia gazu doskonałego zależy od kilku czynników, ale entropia całego układu gazowego zależy *przede wszystkim* od ilości gazów. Tym samym przy znaczącym spadku liczby moli gazu w układzie obserwuje się spadek entropii tego układu. Stąd znak standardowej zmiany entropii w reakcji syntezy amoniaku jest *ujemny*.

c.

$T = 298,15 \text{ K}$ oraz $p = 1 \text{ bar}$			
	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$
ΔH_{tw} (kJ/mol)	0	0	-46,2

Entalpie tworzenia w warunkach $T = 298,15 \text{ K}$ oraz $p = 1 \text{ bar}$ pierwiastków w ich podstawowej postaci wynoszą 0. Entalpia tworzenia amoniaku może być obliczona z entalpii reakcji podanej w treści zadania z użyciem odpowiedniego znaku (co daje wartość $-46,2 \text{ kJ/mol}$ (w zaokrągleniu) lub też $-46,15 \text{ kJ/mol}$).

d. Dla reakcji



wyrażenie na stałą równowagi wygląda następująco:

$$K = \frac{(a_{\text{NH}_3})^2}{(a_{\text{N}_2})(a_{\text{H}_2})^3}$$

Dla gazów doskonałych można je zapisać również za pomocą ciśnień:

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^\circ}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)^3}$$

Znając ΔH° oraz ΔS° reakcji, gdzie wszystkie reagenty rozważamy pod standardowym ciśnieniem i w temperaturze $298,15 \text{ K}$, można obliczyć ΔG° reakcji:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -92300 - 298,15 \cdot (-199,0) \\ &= -32968 \frac{\text{J}}{\text{mol N}_2} = -33,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol N}_2} \end{aligned}$$

Z zależności między standardową entalpią swobodną a stałą równowagi reakcji wynika wartość K :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = 597125 \approx 5,97 \cdot 10^5$$

e. Korzystając z równania van't Hoffa:

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2}{K_1} &= \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \\ \ln \frac{1}{597125} &= \frac{-92300}{8,314} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_2}\right) \\ \Rightarrow T_2 &= 463,8 \text{ K} \quad (190,7^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Temperaturę T_2 można wyznaczyć także na podstawie poniższej zależności. Do zastosowania jej należy mieć na uwadze, iż standardowa entalpia swobodna (ΔG°) jest funkcją temperatury.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_2\Delta S^\circ = -RT_2 \ln K$$

$$\text{dla } K = 1 \quad \Delta G^\circ = 0$$

$$T_2 = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = 463,8 \text{ K}$$

f. W układzie złożonym gazów doskonałych (*i tylko w takim*) ciśnieniowa stała równowagi reakcji nie jest funkcją ciśnienia sumarycznego.

g. Zwiększenie całkowitego ciśnienia nie zmienia stałej równowagi rozważanej reakcji (przy założeniu, że rozważamy gazy doskonałe), ale prowadzi do zmiany wydajności reakcji. Rozważając wyrażenie na stałą równowagi reakcji syntezy amoniaku wyrażoną poprzez ciśnienia cząstkowe można zaobserwować, że zmiana sumarycznego ciśnienia spowoduje wzrost licznika (produkty),

jak i mianownika (substraty), z czego z racji *stechiometrii reakcji* wzrost mianownika będzie istotniejszy i tak otrzymana wartość ilorazu reakcji będzie mniejsza niż stała równowagi. Tym samym w celu osiągnięcia stanu równowagi, wydajność reakcji syntezy amoniaku po zwiększeniu sumarycznego ciśnienia wzrasta.

- h. Należy rozpocząć od rozpisanie bilansu reakcji. W ostatnim rzędzie tabeli umieszczono wartości otrzymane po skorzystaniu z informacji, iż w stanie równowagi stwierdzono, że przereagowało 63,2% azotu (molowo).

Liczba moli, n	$N_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$NH_{3(g)}$
Przed reakcją	x	$4x$	—
Po ustaleniu równowagi	$x - y$	$4x - 3y$	$2y$
Po ustaleniu równowagi	$0,368x$	$2,104x$	$1,264x$

Zawartość amoniaku w mieszaninie równowagowej w procentach molowych wyraża się następująco:

$$\%_{n, NH_3} = \frac{n_{NH_3} \cdot 100\%}{n_{NH_3} + n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{1,264x \cdot 100\%}{1,264x + 2,104x + 0,368x} = 33,83\%$$

Dla pozostałych reagentów:

$$\%_{n, H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot 100\%}{n_{NH_3} + n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{2,104x \cdot 100\%}{1,264x + 2,104x + 0,368x} = 56,32\%$$

$$\%_{n, N_2} = \frac{n_{N_2} \cdot 100\%}{n_{NH_3} + n_{H_2} + n_{N_2}} = \frac{0,368x \cdot 100\%}{1,264x + 2,104x + 0,368x} = 9,85\%$$

- i. Sumaryczne ciśnienie w układzie wynosi 300 barów. Znaąc stosunki molowe poszczególnych reagentów, można obliczyć ich ciśnienia cząstkowe w stanie równowagi:

$$p_{NH_3} = \frac{1,264 \cdot 300}{1,264 + 2,104 + 0,368} = 101,50 \text{ bar}$$

$$p_{H_2} = 168,95 \text{ bar}$$

$$p_{N_2} = 29,55 \text{ bar}$$

Otrzymane wartości należy podstawić do wyrażenia na ciśnieniową stałą równowagi, w celu obliczenia jej wartości:

$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^0}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3} = \frac{101,50^2}{29,55 \cdot 168,95^3} = 7,23 \cdot 10^{-5}$$

Tym samym dochodzimy do ostatniego etapu:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -8,314 \cdot 723,15 \cdot (-9,535) \cong 57325 \frac{\text{J}}{\text{mol } N_2} \cong 57,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol } N_2}$$

- j. Rozwiązanie 1

Ciśnienia cząstkowe reagentów *przed rozpoczęciem reakcji* można obliczyć z ich stosunku molowego.

$$p_{NH_3} = \frac{1 \cdot 300}{1 + 1 + 1} = 100 \text{ bar} = p_{H_2} = p_{N_2}$$

Można zapisać więc wyrażenie na iloraz reakcji Q oraz obliczyć jego wartość dla tak zadanego składu mieszaniny:

$$Q = \frac{100^2}{100 \cdot 100^3} = 10^{-4}$$

Iloraz reakcji Q w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury jest *większy* niż stała równowagi reakcji. Tym samym reakcja będzie zachodzić z rozkładem amoniaku na azot i wodór.

- Rozwiązanie 2

W ramach uzasadnienia można obliczyć również wartość ΔG .

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = 57325 + 8,314 \cdot 723,15 \cdot (-9,210) \cong 1950 \frac{\text{J}}{\text{mol } N_2}$$

$$\Delta G > 0$$

Stąd reakcja będzie zachodzić w stronę substratów.

- k. W stanie równowagi szybkości reakcji wprost i odwrotnej są sobie równe. Tym samym dla elementarnego etapu iloraz stałych szybkości k_w i k_o wyraża jego stałą równowagi.

$$K = \frac{k_w}{k_o}$$

Zatem:

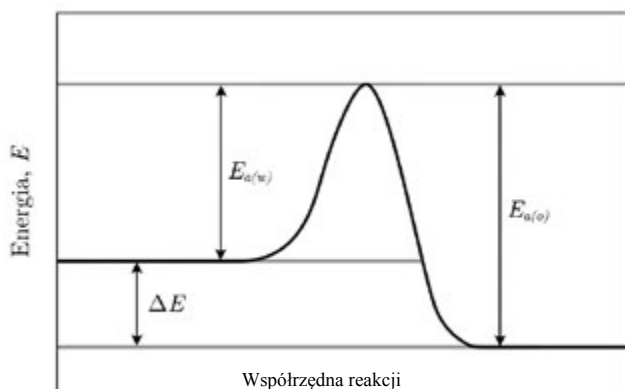
$$K = \frac{k_w}{k_o} = \frac{A_w \exp\left(-\frac{E_{a(w)}}{RT}\right)}{A_o \exp\left(-\frac{E_{a(o)}}{RT}\right)} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT}$$

Biorąc pod uwagę, iż katalizator stwarza możliwość alternatywnej drogi, w której energii aktywacji pomniejszone są o czynnik ΔE_a , iloraz nowych stałych szybkości przedstawia się następująco:

$$\begin{aligned} K' &= \frac{k'_w}{k'_o} = \frac{A_w \exp\left(-\frac{E_{a(w)} - \Delta E_a}{RT}\right)}{A_o \exp\left(-\frac{E_{a(o)} - \Delta E_a}{RT}\right)} \\ &= \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{(E_{a(o)} - \Delta E_a) - (E_{a(w)} - \Delta E_a)}{RT} \\ &= \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT} = \frac{k_w}{k_o} = K \\ K &= K' \end{aligned}$$

Obecność katalizatora **nie** prowadzi do zmiany stałej równowagi.

- I. Jeżeli reakcja $A \rightarrow B$ jest reakcją egzoenergetyczną, to reakcja $B \rightarrow A$ jest reakcją endoenergetyczną. Przykładowy wykres energii w funkcji współrzędnej reakcji przedstawiono poniżej (w konwencji przemiany $A \rightarrow B$ od lewej do prawej, $B \rightarrow A$ od prawej do lewej).



Najważniejszym spostrzeżeniem jest fakt, iż jeżeli przemiana $A \rightarrow B$ jest egzotermiczna, to energia aktywacji tej reakcji wprost $E_{a(w)}$ jest **mniejsza** niż energia aktywacji reakcji odwrotnej $E_{a(o)}$. Wielkość ΔE zdefiniujemy jako $E_{a(w)} - E_{a(o)}$. Można ją również utożsamić ze zmianą entalpii rozważanej reakcji; bez szczegółowych rozważań panujących warunków najistotniejszą obserwacją jest jednak to, iż znak ΔE jest związany z egzo- lub endoenergetycznością reakcji.

Różne energie aktywności reakcji wprost (w) i odwrotnej (o) oznaczają różne nachylenia zależności stałych szybkości od temperatury:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Zmiana temperatury wpływa w większym stopniu na stałą szybkości reakcji o wyższej energii aktywacji. Skoro $E_{a(o)} > E_{a(w)}$, to wzrost T o wartość ΔT zwiększy wartość k_o bardziej niż k_w . Zatem wartość ilorazu $k_w/k_o = K$ ulegnie zmniejszeniu, czyli stała równowagi maleje ze wzrostem temperatury.

Opcjonalne wyjaśnienie:

Rozważmy dwie temperatury, T_1 oraz T_2 , przy czym $T_2 > T_1$. Załóżmy również, zgodnie z treścią zadania, że czynniki przedwykładnicze oraz energie aktywacji poszczególnych reakcji nie zależą od temperatury w zadanym zakresie. Otrzymujemy następujące wyrażenia na stałe równowagi reakcji $A \rightleftharpoons B$.

$$K_1 = \frac{k_{w1}}{k_{o1}} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT_1} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{-\Delta E}{RT_1}$$

$$K_2 = \frac{k_{w2}}{k_{o2}} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{E_{a(o)} - E_{a(w)}}{RT_2} = \frac{A_w}{A_o} \exp \frac{-\Delta E}{RT_2}$$

Otrzymujemy więc:

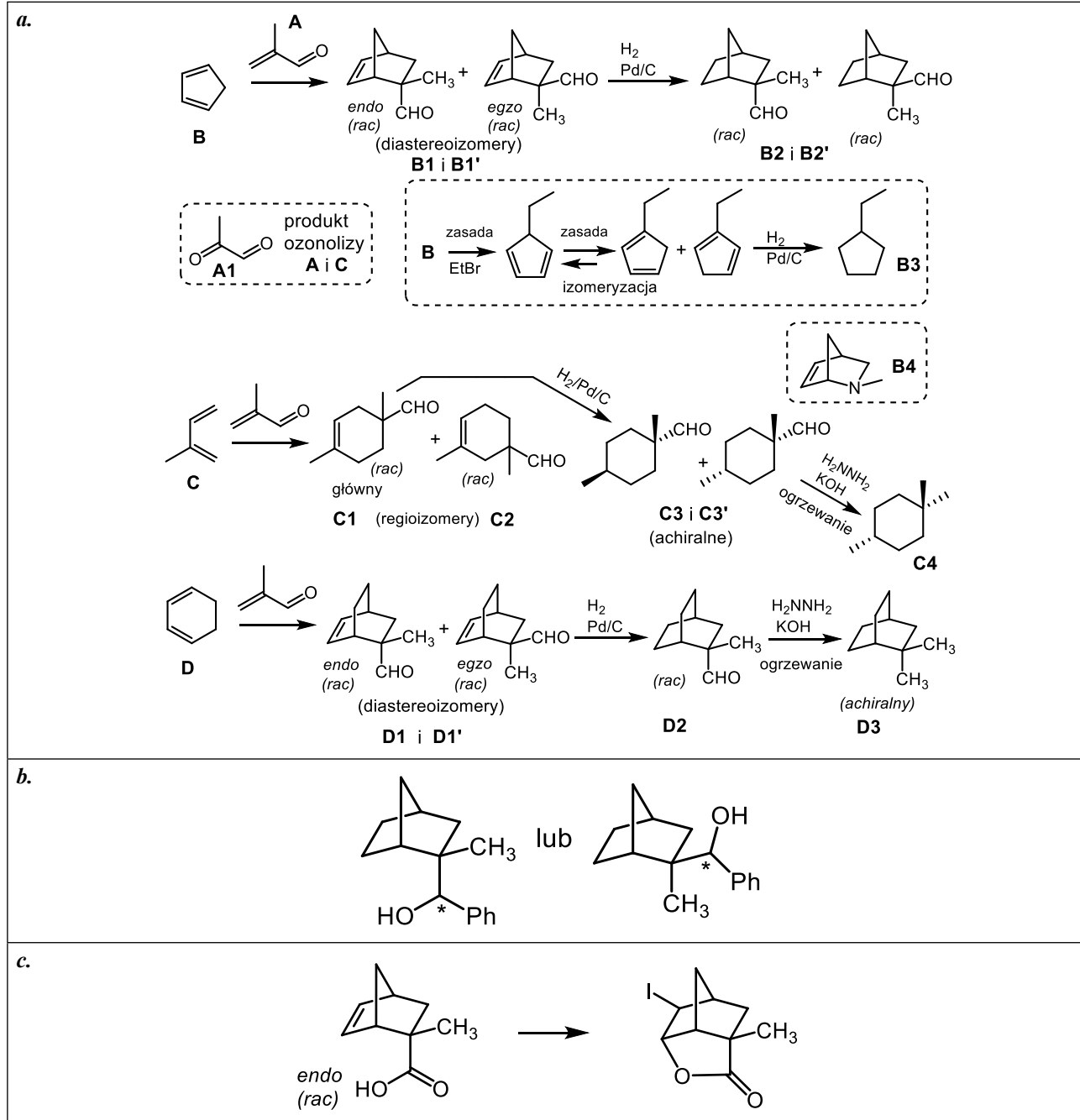
$$\frac{K_2}{K_1} = \exp \left(\frac{\Delta E}{RT_1} - \frac{\Delta E}{RT_2} \right) = \exp \left(\frac{\Delta E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$$

Z otrzymanej zależności wynika, że jeżeli $T_2 > T_1$, a $\Delta E < 0$ (zgodnie z wyżej przyjętą konwencją; reakcja wprost jest egzotermiczna) to $K_2 < K_1$. Tym samym, stała równowagi rozważanej reakcji **maleje** wraz ze wzrostem temperatury.

Rozważane równanie można też zlogarytmować – co sprawia, że otrzymuje się równanie odpowiadające równaniu van't Hoffa.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 4



Miskant na biomasę

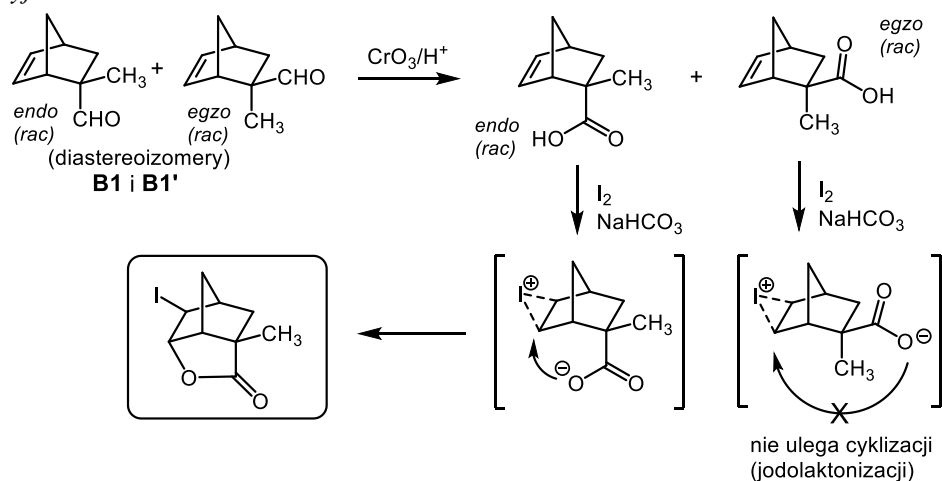
Z biomasy miskanta olbrzymiego można uzyskać paliwo czy celulozę, którą można wykorzystać w materiałach budowlanych. Polscy, niemieccy i brytyjscy naukowcy zbadali wpływ upraw tej rośliny na jakość gleby, wielkość produkcji biomasy i pobieranie zanieczyszczeń na glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

Miskant olbrzymi (*Miscanthus giganteus*) to wieloletnia trawa kłaczowa pochodząca z Azji Wschodniej. To bardzo urokliwy gatunek trawy, który jest rezultatem krzyżowania miskanta chińskiego z miskantem cukrowym. Jego rozmiary potrafią sięgać od 2 do 4 metrów. Miskant olbrzymi ma długie, głęboko zielone liście, tworzące okazałe i gęste

kępy, i rośnie bardzo szybko. Na środku każdej blaszki liściowej biegnie charakterystyczny biały pasek wzdłuż głównego nerwu. W okresie jesieni liście przybierają ciepłą słomkową barwę.

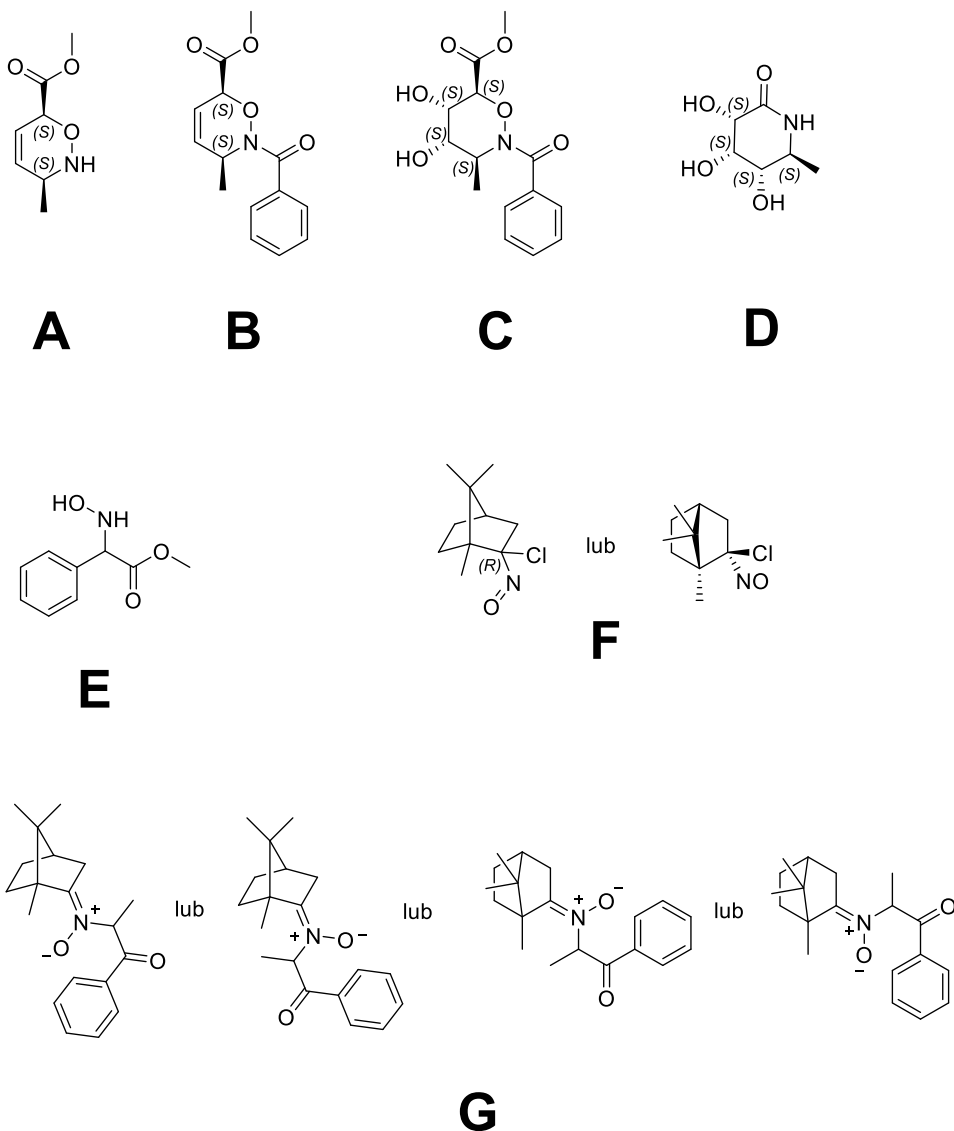
Miskant jest rośliną energetyczną uprawianą w celu pozyskania energii z biomasy zgromadzonej w trakcie procesu fotosyntezy. Rośliny energetyczne mogą być wykorzystywane do produkcji energii elektrycznej, ciepła lub biopaliw. W Polsce uprawia się wiele różnych gatunków roślin energetycznych. Wśród drzew i krzewów jest to np. wierzb energetyczna, topola hybrydowa, róża wielokwiatowa, ślazierow pensylwański, a spośród traw: miskant olbrzymi, móżga trzcinowata, palczatka Gerarda, proso różgowe.

Dodatkowe wyjaśnienie:



ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.



Rozwiązanie zadania laboratoryjnego

Przykładowy zestaw roztworów:

Nr próbówki	Obecne jony	Nr próbówki	Obecne jony
1	Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ , SO_4^{2-}	4	Mg^{2+} , Zn^{2+} , H^+ , Cl^-
2	Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_4^- , H^+	5	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, OH^- , Na^+
3	Mn^{2+} , H^+ , SO_4^{2-}	6	SiO_3^{2-} , OH^- , Na^+

Substancje organiczne

Próbówka	Substancja	Próbówka	Substancja
A	1,5-difenylokarbazyd	D	formaldoksym
B	alizaryna S	E	czerwień metylowa
C	ferroina	F	żółcień tiazolowa

Ad **a**. Roztwór w prob. 2 jest mocno kwaśny, żółto-zielona barwa roztworu może wskazywać na obecność jonów niklu(II) i chromu(VI). Sugeruje to, że w próbkach 1-3 znajdują się składniki stopów żaroodpornych. Nie stwierdzono obecności jonów wolframu (brak osadu kwasu wolframowego w środowisku kwaśnym). Roztwory w próbkach 4-6 są bezbarwne, co wskazuje na obecność składników stopów lekkich.

Ad **b**. Zawartości wszystkich próbek, zawierających składniki stopu żaroodpornego (prob. 1-3) mają charakter kwasowy, natomiast próbki ze składnikami drugiego stopu zawierają roztwory o odczynie zasadowym, poza próbką 4, która jest mocno kwaśna.

Wykonanie prób z KOH z próbkami o odczynie kwaśnym.

Wyniki prób przedstawia tabela.

Nr Prob.	Barwa roztworu	Mała ilość KOH	Duża ilość KOH	Bardzo duża ilość KOH
1	żółtawa	brunatne kłaczkowate osady, roztwór zielonkawy	zielonkawy osad, ciemniejszy na powietrzu	zielonkawy osad, ciemniejszy na powietrzu, roztwór bezbarwny
2	oliwkowy	zielonkawy osad	zielonkawy osad, roztwór żółty	zielonkawy osad, roztwór żółty
3	bezbarwny	biały osad	biały osad, brunatniejący	biało-brunatny osad, roztw. bezb.
4	bezbarwny	białe zmętnienie	biały osad	biały osad, częściowo rozp.

Wnioski: Obserwacje dotyczące próbki 1 pozwalają przypuszczać że w roztworze znajdują się jony żelaza(II)

i żelaza(III). W próbce 2 prawdopodobnie znajdują się jony niklu(II) i dichromianowe(VI). Probówka 3 zawiera prawdopodobnie jony manganu(II), natomiast w 4 znajdują się prawdopodobnie jony cynku i magnezu.

Wykonanie prób z kwasem azotowym(V) z próbkami o odczynie zasadowym.

Wyniki prób przedstawia tabela.

Nr prob.	Barwa roztworu	Mała ilość HNO_3	Duża ilość HNO_3
5	bezbarwny	biały, kłaczkowaty osad	roztwór bezbarwny
6	bezbarwny	nikłe zmętnienie	biały, galaretowaty osad

Wnioski: Probówka 5 zawiera prawdopodobnie jony glinianowe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ lub cynkanowe $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, probówka 6 jony krzemianowe SiO_3^{2-} .

Wykonanie reakcji charakterystycznych.

Użycie dimetylogliksymu.

Po dodaniu dimetylogliksymu i ostrożnym zalkalizowaniu roztworu w próbce 1 pojawia się czerwone zabarwienie, a w próbce 2 kłaczkowaty, różowy osad $\text{Ni}(\text{HDM})_2$, co potwierdza obecność odpowiednio jonów żelaza(II) w próbce 1 i jonów niklu(II) w próbce 2.

Potwierdzeniem obecności jonów chromianowych(VI) w roztworze 2 po strąceniu $\text{Ni}(\text{HDM})_2$ jest wytrącanie brunatnego Ag_2CrO_4 (rozp. w HNO_3) po dodaniu roztworu AgNO_3 .

Użycie wody utlenionej.

Dodanie wody utlenionej do strąconych wodorotlenków żelaza(II) i manganu(II) powoduje ciemnienie osadów, co pozwala wykryć jony żelaza(II) w próbce 1 i manganu(II) w próbce 3.

Brak tworzenia barwnych kompleksów z wodą utlenioną wyklucza w badanych próbkach obecność tytanu (żółto-pomarańczowa barwa) i wanadu (czerwono-brunatna barwa) oraz molibdenu (jasnożółte zabarwienie).

Użycie roztworu fluorku sodu pozwala wykryć jony $\text{Fe}(\text{III})$ w próbce 1 (zanik żółtej barwy roztworu po utworzeniu kompleksu FeF_6^{3-}), jony Al^{3+} w próbce 5 (strącanie białego osadu AlF_3 rozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika), jony Mg^{2+} w próbce 4 (strącanie białego osadu, nierozpuszczalnego w nadmiarze odczynnika). Jony fluorkowe rozpuszczają wytrącony, po dodaniu kwasu azotowego(V) do próbki 6, osad kwasu krzemowego.

Jony magnezu można wykryć za pomocą żółcień tiazolowej (czerwone zabarwienie po dodaniu do wodorotlenku magnezu). Jony cynku można wykryć za pomocą PAN-u, w środowisku słabo kwasowym tworzy się czerwone zabarwienie.

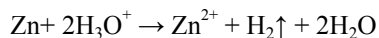
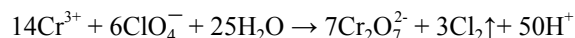
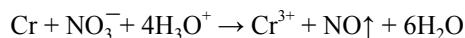
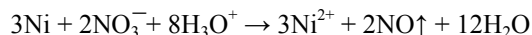
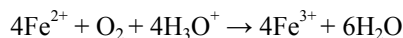
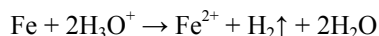
Ad c. Wykrycie rodzaju środka roztwarzającego, w którym roztworzono stop lub poddano odparowaniu.

Probówki 1-4 mają odczyn kwasowy. W wyniku działania roztworem AgNO_3 na roztwory z probówek 1-3 nie zaobserwowano wytrącania białego, serowatego osadu AgCl . Taki osad powstał w probówce 4, co pozwala uznać, że w tym przypadku użyto kwasu chlorowodorowego. Natomiast do roztwarzania stopów z probówek 1-3 nie użyto kwasu chlorowodorowego.

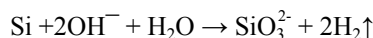
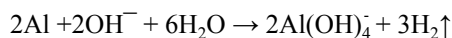
Dodanie roztworu BaCl_2 do roztworów z probówek o odczynie kwaśnym spowodowało wytrącenie białego, krystalicznego osadu odpowiednio w probówce 1 i 3. Świadczy to o użyciu do roztwarzania stopu kwasu siarkowego(VI).

Negatywny wynik dla próbówki 2 dla obydwu czynników strącających wskazuje na użycie kwasu azotowego(V). Jednak informacja o użyciu kwasu utleniającego, odparowanie roztworu do białych dymów oraz występowanie w probówce 2 jonów dichromianowych może wskazywać, że w tym przypadku użyto kwasu chlorowego(VII). Kwas azotowy(V) nie utlenia jonów chromu(III) do dichromianów(VI), czyni to natomiast kwas chlorowy(VII). Potwierdzeniem tego jest dodanie do próbówki 2 roztworu KOH i zakwaszenie kwasem azotowym(V). Powstanie krystalicznego osadu KClO_4 potwierdza to przypuszczenie.

Odparowanie do białych dymów usuwa z roztworu bardziej lotne produkty.



W przypadku probówek o odczynie alkalicznym do roztworzenia stopu użyto prawdopodobnie roztworu NaOH .



Ad d. Wśród substancji organicznych cztery są barwne (alizaryna S, ferroina, czerwień metylowa i żółcień tiazolowa), a dwie bezbarwne (formaldoksym i 1,5-difenylokarbazyd).

Czerwień metylowa jest wskaźnikiem pH, czerwonym w środowisku kwasowym, żółtym w alkalicznym. Tak zachowuje się substancja znajdująca się w probówce E.

Ferroina jest wskaźnikiem redoks, forma utleniona ma barwę niebieskawą, forma zredukowana czerwoną. W obecności utleniaczy (jony dichromianowe z prob. 2) zmienia zabarwienie z czerwonego na niebieskie. Nie zmienia zabarwienia przy zmianie pH.

Alizaryna S zachowuje się jak wskaźnik pH (żółte w środowisku kwasowym, czerwone w środowisku zasadowym), tworzy z jonami glinu w środowisku słabo kwasowym czerwony kompleks. Tak zachowuje się substancja z próbówki B. Potwierdza to obecność glinu w probówce 5. Należy dodać, że czerwony kompleks z glinem zmienia zabarwienie na żółte po dodaniu roztworu fluorku sodu.

Formaldoksym tworzy z manganem(II) oraz z wanadem(V) w środowisku alkalicznym barwne kompleksy, odpowiednio czerwono-brunatny i żółty. Pozwala to wykryć substancję w probówce D i potwierdzić identyfikację manganu w probówce 3 i brak wanadu w roztworach do identyfikacji.

1,5-difenylokarbazyd daje z jonami dichromianowymi(VI) czerwono-fioletowe zabarwienie w środowisku kwaśnym. Zmieszanie roztworu z próbówki 2 z roztworem z próbówki A powoduje powstanie fioletowo-czerwonego zabarwienia.

Żółcień tiazolowa zmienia zabarwienie na czerwone w obecności wodorotlenku magnezu. Dodanie do roztworu z próbówki 4 KOH , a następnie roztworu z próbówki F pozwala na wykrycie żółcieni i potwierdza obecność magnezu w probówce 4.

Arkusz odpowiedzi

Ad a.) Identyfikacja rodzaju stopu

Roztwór w prob. 2 jest mocno kwaśny, żółto-zielona barwa roztworu może wskazywać na obecność jonów niklu(II) i chromu(VI). Sugeruje to, że w probówkach 1-3 znajdują się składniki stopów żaroodpornych. Zawartość wszystkich probówek, zawierających składniki stopu żaroodpornego (prob. 1-3) ma charakter kwasowy, brak osadu wyklucza obecność wolframu. W bezbarwnych roztworach probówek 4-6 znajdują się składniki stopów lekkich, brak niebieskiego zabarwienia wyklucza obecność miedzi.

Ad b.) Identyfikacja jonów powstałych ze składników stopu

Nr prob.	Identyfikacja	Uzasadnienie
1	Fe(III) , Fe(II)	barwa roztworu - zielonkawo-beżowa, odczyn kwasowy $+ \text{KOH} \rightarrow$ rdzawy osad nrwno, roztwór zielonkawy $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ $+ \text{KOH} \rightarrow$ ziel. osad nrwno, brun. na pow., roztwór bezb. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$, $4\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ $+ \text{NaF} \rightarrow$ zielonkawy roztwór $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_6^{3-}$ $+ \text{DMG} \rightarrow$ czerwona barwa roztworu kompleksu Fe(II)-DMG

2	Ni(II), Cr(VI)	barwa roztworu – zielono-pomarańczowa, odczyn kwasowy + KOH → ziel. osad nrwno, roztwór żółty $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$ + DMG → różowy, kłaczk. osad; $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Dm} \rightarrow \text{Ni}(\text{HDm})_2\downarrow + 2\text{H}^+$ + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ czerw-brun. osad; $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$
3	Mn(II)	barwa roztworu – lekko różowy, odczyn kwasowy + KOH → biały osad nrwno, brun. na pow., roztwór bezb $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$; $2\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow$ (MnO_2 aq) + KOH + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ brun-czarny osad nrozp. K, rozp K + H_2O_2 ; roztwór bezb $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$
4	Mg(II), Zn(II)	roztwór bezbarwny, odczyn kwasowy + KOH → biały osad częściowo rwno; roztwór bezbarwny $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ nrwno, rozp w K $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$ rwno; $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow$; $\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Roztwór PAN zmienia zabarwienie na czerwone w obecności Zn^{2+} .
5	Al(III)	roztwór bezbarwny, odczyn mocno zasadowy + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ biały, szlamowaty osad, rwno $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$; $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ + NaF + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ biały, szlamowaty osad rwno $\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_3\downarrow$; $\text{AlF}_3\downarrow + 3\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$
6	Si(IV)	roztwór bezbarwny, odczyn mocno zasadowy + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ biały, szlamowaty osad, nrwno, rozp po dodaniu NaF $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$; $\text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 6\text{F}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$ + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ żółty osad, nrwno, rozp w HNO_3 , po chwili mętnieje $2\text{Ag}^+ + \text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SiO}_3\downarrow$; $\text{Ag}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Ag}^+$

nrwno – nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika

Ad c.) Identyfikacja czynnika roztwarzającego, jony pozostałe z nadmiaru czynnika roztwarzającego, równania reakcji roztwarzania poszczególnych składników stopu		
Nr prob	Jony z czynnika roztw.	Uzasadnienie, równania reakcji roztwarzania składników stopu
1	H^+ , SO_4^{2-}	czynnik roztwarzający - kwas siarkowy(VI) + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ brak reakcji + $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ biały, krystaliczny osad; $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ równanie reakcji roztwarzania żelaza i utlenienie Fe(II) do Fe(III): $\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
2	H^+ , ClO_4^-	czynnik roztw. HNO_3 ; użyty do odparowania - kwas chlorowy(VII) + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ brak reakcji; + $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ brak reakcji + KOH, + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ biały, krystaliczny osad; $\text{K}^+ + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{KClO}_4\downarrow$ reakcje roztwarzania i dalszej obróbki $3\text{Ni} + 2\text{NO}_3^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{NO}\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{NO}\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $14\text{Cr}^{3+} + 6\text{ClO}_4^- + 25\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{Cl}_2\uparrow + 50\text{H}^+$
3	H^+ , SO_4^{2-}	czynnik roztwarzający - kwas siarkowy(VI) + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ brak reakcji + $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ biały, krystaliczny osad; $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ równanie reakcji roztwarzania manganu: $\text{Mn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
4	H^+ , Cl^-	czynnik roztwarzający - kwas chlorowodorowy + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ biały, serowaty osad nrozp. HNO_3 ; $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ + $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ brak reakcji równanie reakcji roztwarzania magnezu i cynku: $\text{Mg} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
5	Na^+ , OH^-	czynnik roztwarzający - roztwór NaOH + pr 2, + $\text{HNO}_3 \rightarrow$ brak reakcji + $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ czarny osad, rozp. w HNO_3 ; $2\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ + $\text{BaCl}_2 \rightarrow$ biały, nikły osad, rozp. w HNO_3 ; $\text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2\uparrow$

6	Na ⁺ , OH ⁻	czynnik rozpuszczający - roztwór NaOH
		+ pr 2 + HNO ₃ → brak reakcji + AgNO ₃ → czarny osad, rozp. w HNO ₃ ; 2Ag ⁺ + OH ⁻ → Ag ₂ O↓ + H ₂ O + BaCl ₂ → biały, nikły osad, rozp. w HNO ₃ ; Ba ²⁺ + 2OH ⁻ → Ba(OH) ₂ ↓ + H ₂ O Si + 2OH ⁻ + H ₂ O → SiO ₃ ²⁻ + 2H ₂ ↑

Ad d.) Identyfikacja substancji z probówek A-F		
Nr probówki	Wykryto	Uzasadnienie
A	DFK	roztwór bezbarwny, czuć zapach acetonu
		1,5-difenylokarbazyd daje z jonami dichromianowymi(VI) czerwono-fioletowe zabarwienie w środowisku kwaśnym. Zmieszanie roztworu z probówki 2 z roztworem z probówki A powoduje powstanie fioletowo-czerwonego zabarwienia.
B	ALS	roztwór wodny, czerwony
		Alizaryna S zachowuje się jak wskaźnik pH (żółte zabarwienie w środowisku kwasowym, czerwone w środowisku zasadowym) Z jonami glinu, w środowisku słabo kwasowym, tworzy czerwony kompleks. Potwierdza to obecność glinu w probówce 5. Należy dodać, że czerwony kompleks z glinem zmienia zabarwienie na żółtą po dodaniu roztworu fluorku sodu.
C	FER	roztwór wodny, czerwony
		Ferroina jest wskaźnikiem redoks, forma utleniona ma barwę niebieskawą, forma zredukowana czerwoną. W obecności utleniaczy (jony dichromianowe z prob 2) zmienia zabarwienie z czerwonego na niebieskie. Nie zmienia zabarwienia przy zmianie pH.
D	FMD	roztwór wodny, bezbarwny
		Formaldoksym daje z manganem(II) oraz z wanadem(V) w środowisku alkalicznym barwne kompleksy, odpowiednio czerwono-brunatny i żółty. Pozwala to wykryć substancję w probówce D i potwierdzić identyfikację manganu w probówce 3 i brak wanadu w roztworach do identyfikacji.
E	CZM	roztwór alkoholowy, żółto-pomarańczowy
		Czerwień metylowa jest wskaźnikiem pH, czerwona w środowisku kwasowym, żółta w alkalicznym. Tak zachowuje się substancja znajdująca się w probówce E.
F	ZTZ	roztwór wodny barwy żółtej
		Żółcień tiazolowa zmienia zabarwienie na czerwone w obecności wodorotlenku magnezu. Dodanie KOH do roztworu z probówki 4, a następnie roztworu z probówki F pozwala na wykrycie żółcień tiazolowej i potwierdza obecność magnezu w probówce 4.

Autorzy zadań:

zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Piotr Bujak,

zadanie 3 – Paulina Mieldzioć i Marek Orlik,

zadanie 4 – Piotr Kwiatkowski, zadanie 5 – Mikołaj Chroński

zadanie laboratoryjne – Stanisław Kuś

O poszukiwaniu życia

Jednym z najtrudniejszych wyzwań w poszukiwaniu życia jest to, że ono może zupełnie nie wyglądać jak życie – mówi dr Mary Voytek, z odpowiedzialna za program astrobiologiczny NASA. Badaczka, odnosząc się do hipotezy biosfery cieni, nie wyklucza, że w ciągu miliardów lat życie – w formie innej, niż znamy – próbowało się na Ziemi ponownie rozwinąć. Rywalizacja o zasoby jest tu jednak trudna.

Dr Mary Voytek kieruje Programem Astrobiologii w NASA. Badała życie na Ziemi w ekstremalnych środowiskach – w tym na Antarktydzie, w Arktyce, jeziorach hipersolnych czy głębinowych kominach hydrotermalnych. W ramach konferencji *Nowe Obroty*, wieńczącej obchody Roku Mikołaja Kopernika, dr Mary Voytek odwiedziła w lutym Toruń i powiedziała dla PAP m.in.

– Lubię myśleć, że gdy życie się pojawiło, musiało mieć sposób, by się replikować, wykonywać pracę, poskromić reakcje chemiczne czy chronić się przed środowiskiem zewnętrznym. Może do przechowywania informacji nie zawsze służyło DNA, a np. informacje były zapisywane jako wzory na powierzchniach kryształów? Kto wie. Prawdopodobnie

istniało wiele rozwiązań tych problemów. Ale w pewnym momencie jeden z tych schematów odniósł ogromny sukces i wyparł wszystkie inne.

PAP: Jeśli nowe życie zostanie gdzieś znalezione, to w jakiej formie? Czy pani zdaniem możliwe jest, że znajdziemy jakieś cywilizacje dysponujące zaawansowanymi technologiami?

M.V.: Nigdy nie mówię, że coś jest niemożliwe. Ale jeśli spojrzymy na historię życia na Ziemi, – a ona jest jedynym przykładem ewolucji, jaki znamy – to logiczne jest, że życie zaczyna się od czegoś dość prostego, co wchodzi w interakcję ze swoim środowiskiem, stając się coraz bardziej złożone. Organizmy potrzebują rozpuszczalnika, energii i elementów budulcowych – pierwiastków takich jak: węgiel, wodór, azot, tlen, fosfor i siarka – nazywamy je CHNOPS – od symboli tych pierwiastków.

W historii naszej planety, która ma już 4,5 miliarda lat, mamy dowody na to, że być może życie istniało już nawet 4,1-4,2 miliarda lat temu. Następnie przez kolejne dwa miliardy lat nie widzimy tu nic prócz mikroorganizmów...

PAP – Nauka w Polsce

Anion siarczkowy (S^{2-}) – istnieje czy nie?

Damian Mickiewicz

Od przedwczoraj, to jest od 26 października 2023 roku docierają do mnie informacje, że anion siarczkowy nie istnieje. Najpierw były to serwisy angielskie, a wczoraj i dzisiaj dołączyły do nich polskie. Nie byłoby w tym nic dziwnego, gdyby nie fakt, że serwisy podjęły nagle temat sprzed ponad 5,5 roku. Właściwie prawie sześciu, bo wyniki badań zostały opublikowane 30 stycznia 2018 r.

Post na ten temat napisałem 3 czerwca 2018 r. i celowo czekałem z nim, aż minie egzamin maturalny, aby uniknąć pewnych pytań, ale i obaw maturzystów. Jakoś nie przypominam sobie, by poza postem na naszym fanpage'u inne serwisy jakoś szerzej podjęły temat. Aż do przedwczoraj... Jeden z krajowych portali ogłosił bowiem wprost, że anion siarczkowy nie istnieje. Wszystkie inne portale także podają tę samą informację w tle, co sugeruje, że reszta po prostu skopiowała treści z innych portali.

Przejdźmy jednak do rzeczy

O co chodzi z tym anionem siarczkowym? Przede wszystkim nagłówki nie wyjaśniają wszystkiego, a jeden z nich, w pewnym krajowym czasopiśmie, sugeruje wręcz, że takie związki jak siarczek sodu czy siarczek potasu, albo i siarczek ołowiu czy żelaza - nie powinny istnieć (!).

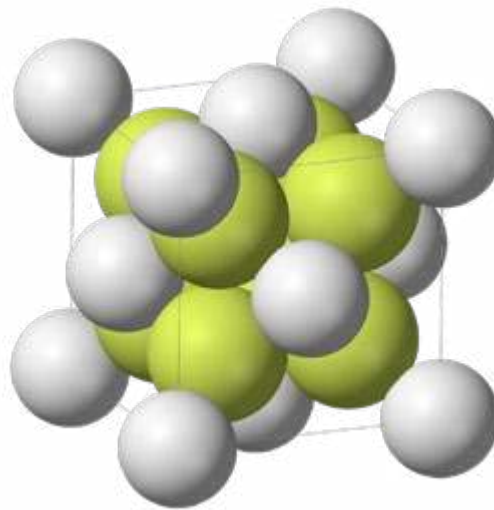
Chemia do poprawki. Jon "stosowany" od lat, tak naprawdę nie istnieje

Zegnaj, jonie siarczkowy S^{2-} . Substancja uważana za podstawę obliczeń chemicznych tak naprawdę nie istnieje. Naukowcy odpowiedzialni za to odkrycie postulują, by całkowicie usunąć ją z literatury naukowej, podważając tym samym znaczącą część starszych prac.

A więc istnieją, czy nie istnieją? A może to tylko mit? Tekst ten zresztą napisany został przez biologa.

Po pierwsze, mogę Czytelników uspokoić, że strącone osady, co do których wmawiano nam, że to osady siarczków miedzi, ołowiu, rtęci czy cynku – to naprawdę nadal wspomniane osady siarczków. Co więcej, stare preparatyki zawierają przepisy na otrzymywanie siarczków sodu czy potasu. Czyżby stare, ale dobre książki nas oszukiwały?

Nie. Wspomniany siarczek sodu (Na_2S) istnieje i ma się dobrze. Co więcej, o budowie krystalicznej wspomnia-



Struktura krystaliczna Na_2S (Źródło: Wikipedia)

nego siarczku sodu wiadomo, że jest odwrotnością struktury fluorku wapnia: w strukturze krystalicznej siarczku sodu miejsce kationów we fluorku wapnia zajmują aniony siarczkowe, a w miejsce anionów fluorkowych obecne są kationy sodu. Wynika to z tego, że anion siarczkowy jest rozmiarem bardziej zbliżonych do kationów wapnia, a kation sodowy - do anionu fluorkowego.

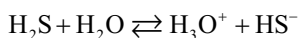
Zwróćmy uwagę na to, że w tekście powyżej pojawił się anion siarczkowy. **Anion** siarczkowy, ponieważ siarczek sodu jest związkiem jonowym. Ma typową dla jonowych związków wysoką temperaturę topnienia: $1176^{\circ}C$. Wynika z tego, że anion siarczkowy jednak istnieje. Tytuł o jego nieistnieniu, serwowany przez jeden z polskich serwisów popularyzujących naukę(?) jest na wyrost. Niestety wszystkie ostatnie komunikaty odwołują się do tej publikacji z początku 2018 roku. Spójrzmy na jej tytuł:

Cytowany przeze mnie komunikat na stronie *Royal Society of Chemistry* także zawiera taką uwagę:

Jednak takiego wezwania w żadnym wspomnianym komunikacie nie było. O cóż więc chodzi? O to, co się dzieje w roztworze, na przykład siarczku sodu, w wodzie.

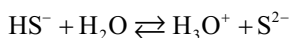
Zacznijmy od siarkowodoru. Rozpuszczony w wodzie tworzy kwas siarkowodorowy, zwany też wodą siarkowodorową. W tablicach znajdujemy jego stałe dysocjacji: K_{a1} i K_{a2} .

Pierwszy etap dysocjacji:



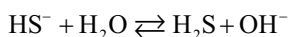
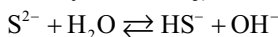
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Drugi etap dysocjacji:



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

Ze względu na to, że jest to kwas słaby, spodziewamy się, że w roztworach siarczków w wodzie, np. Na_2S dochodzi do dysocjacji zasadowej anionów siarczkowych (hydrolizy anionowej):



Dla tych reakcji także moglibyśmy zapisać odpowiednie stałe równowagi: K_{b1} i K_{b2} . Właśnie z powodu dość daleko posuniętej hydrolizy wodne roztwory siarczku sodu czy siarczku potasu po prostu cuchną.

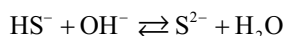
No właśnie, oczekujemy tego, bo wszystkich tak uczono. Jeśli przejrzeć tablicę fizykochemiczne, to nie ma specjalnego problemu, jeżeli chodzi o wartość pierwszej stałej dysocjacji H_2S w wodzie. Tablice są w miarę zgodne. Problem jednak pojawia się, gdy spróbujemy określić drugą stałą dysocjacji. Tutaj okazuje się, że wartości mieszczą się w przedziale pomiędzy 10^{-12} do 10^{-20} . To jest rozrzut o jakieś 100 milionów razy! Czyli jak od 1 grama do 100 ton! A przecież to ma znaczenie, czy ja mam 1 g złota czy 100 t złota...

I tutaj dochodzimy do sedna.

Autorzy pracy, na którą powołują się wspomniane newsy, zainteresowali się sprawą jonów siarczkowych przy okazji obliczeń związanych z ograniczeniem emisji rtęci w procesie rafinacji glinu. To jednak bowiem istotna różnica, czy rtęć emitowanej do środowiska są gramy w skali roku, czy tony... Bo zależnie od tego, której wartości drugiej stałej dysocjacji używali w obliczeniach, uzyskiwali zupełnie różne wyniki. Komu wierzyć i ile naprawdę rtęci będzie emitowane do środowiska? Przy okazji podeszli do problemu tak, jak naukowcy powinni pracować, czyli zajmować się nauką, a nie projektami. Co prawda przy okazji, ale jednak zajęli się nauką. Czystą nauką. Jakże tego nam teraz brakuje!

Przyjrzeni się więc starszym pracom i wynikiem otrzymanym przez wcześniejszych badaczy tego procesu. Okazuje się, że różni badacze stosowali różne techniki ana-

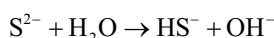
lytyczne i błędnie interpretowali otrzymane przez siebie wyniki. Zależnie od stosowanej techniki wynik był więc zasadniczo różny - od Sasa do Lasa. Skupiano się przy tym na równowadze reakcji:



Wszyscy jednak pracowali ze stężonymi zasadami, podczas gdy tablicowe wartości stałych dysocjacji są podawane dla ich rozcieńczonych wodnych roztworów. Po prostu ekstrapolowali otrzymane wyniki do roztworów mocno rozcieńczonych. W skrajnym przypadku estymowano w ten sposób dane dotyczące roztworu NaOH o stężeniu 23 mol/dm³! To tak, jakbyśmy stwierdzili, że kwas siarkowy(VI) po rozcieńczeniu w wodzie ma takie same właściwości jak kwas stężony. Tylko reaguje na przykład wolniej, ale tak samo jak stężony reaguje z metalami z wydzielaniem SO_2 ...

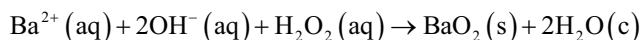
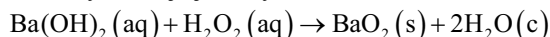
Uwzględniając to, co przez kilkadziesiąt lat błędnie interpretowano jako sygnały anionów siarczkowych - okazało się, że w wodnych roztworach anion taki nie występuje, co zostało potwierdzone nowszymi obserwacjami techniką spektroskopii ramanowskiej. Dlaczego więc wszyscy się pomylili? Dlatego, że wszyscy podeszli do tego, **zakładając z góry, że siarkowodor rozpuszczony w wodzie tworzy kwas dwuprotonowy**. Prawdopodobnie niektórzy jako sygnał anionów siarczkowych uważali sygnał par jonowych. Ale autorzy pewnej pracy z 1983 roku również poddali w wątpliwość istnienie tego jonu w roztworach wodnych.

To jednak nie wyklucza istnienia jonu siarczkowego, tylko on po prostu nie istnieje w pewnych warunkach – a mianowicie w roztworach wodnych. Oznacza to, że kwas siarkowodorowy jest w istocie jednoprotonowy, a pierwszy etap hydrolizy siarczków w roztworach wodnych zachodzi nieodwracalnie:



Wracając do spraw bardziej przyziemnych - z wodnych roztworów można otrzymać siarczek sodu lub siarczek potasu w postaci hydratów: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – czy to oznacza, że te wzory są błędne, bo jest tam woda? Zauważmy, że pierwszy wzór jest identyczny z izomerycznym $\text{NaHS} \cdot \text{NaOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ale niekoniecznie oznacza to, że $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ to wzór niepoprawny.

Co ciekawe, to właśnie w obecności nadmiaru NaOH podczas przepuszczania gazowego H_2S przez roztwór NaOH można otrzymać kryształy będące hydroksosolą o prawdopodobnym wzorze: $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{NaOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Co więcej, nawet nadtlarki metali krystalizują z wody! I... tworzą hydraty. Nadtlenek baru wypada z roztworu wodnego jako $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$... Tak, **anion nadtlarkowy, który w wodzie nie istnieje**, ale istnieje w równowadze z wodnym roztworem... I krystalizuje jako hydrat!



Otrzymywanie nadtlarku baru z wodnego roztworu można zobaczyć na tym filmie: <https://www.youtube.com/watch?v=uWVs98aYhNY>

Czyli – da się...

Ponadto, gdyby na końcu zalkalizować roztwór, to ponownie wytrąci się BaO_2 i wystarczy w tym celu woda amoniakalna. Dla otrzymania hydratu nadtlenu baru nie trzeba użyć akurat wodorotlenku baru – wystarczy roztwór soli baru, takiej jak BaCl_2 czy $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, perhydrol i woda amoniakalna. Po dodaniu perhydrolu do roztworu soli nie się nie dzieje. Ale gdy dodamy tam nieco wody amoniakalnej, to natychmiast strąca się biały osad $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Trzeba bowiem odróżniać to, co się dzieje w sieci krystalicznej, od tego, co się dzieje w roztworze. Wprowadzając FeCl_3 do wody wywołujemy strącanie osadu hydroksosoli ze względu na hydrolizę kationową w tym roztworze, a jednak związek ten krystalizuje jako hydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$... Dzieje się tak dlatego, że ta woda krystalizacyjna, a właściwie związana koordynacyjnie z kationem żelaza, stanowi naturalną otoczkę solwacyjną. Dopiero w roztworze wodnym dochodzi do różnych zjawisk wtórnych. Kiedyś zresztą, pożyczając chlorek żelaza(III) pewnemu naukowcowi, mówiłem, że jak go będzie rozpuszczał w czystej wodzie, to będzie miał trochę osadu, bo hydrolizuje. „Jak może hydrolizować, skoro tworzy hydrat?” A właśnie tak. A pożyczanym chlorkiem był właśnie wspomniany hydrat.

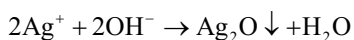
W roztworach wodnych nie istnieją także aniony tlenkowe. Czy to oznacza, że nie ma tlenków istniejących w równowadze z wodą? Owszem, jeśli patrzymy na tlenki litowców, to powiemy, że nie, bo reagują one z wodą i dają wodorotlenki. A to, że w roztworze wodnym nie istnieje anion tlenkowy – nie oznacza, że nie istnieje anion tlenkowy. Przecież tlenki litowców są jonowe.

Bardzo ciekawy przykład stanowi równowaga między tlenkiem metalu a wodą. Jeśli wprowadzimy do wody tlenek wapnia albo tlenek magnezu, to w sposób nieodwracalny przejdą one w wodorotlenki. Ze względu na to, że wodorotlenki wapnia i magnezu cechują się małą rozpuszczalnością w wodzie, na dnie naczynia zbierze się osad wodorotlenku, a ciecz nad osadem będzie mieć odczyn zasadowy, bo będzie zawierać pewną ilość rozpuszczonego wodorotlenku.

To teraz zagadka!

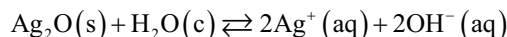
A co się stanie, gdy do wody wpuścimy np. tlenek cynku? Uczymy się, że takie tlenki nie reagują z wodą. I rzeczywiście, osad tlenku cynku pozostanie tlenkiem cynku. Ale jeśli sprawdzimy pH fazy wodnej nad tym osadem tlenku, to okazuje się, że jej odczyn jest zasadowy! Na tyle zasadowy, że można to wykryć fenoloftaleiną!

A jeszcze bardziej zasadowy będzie w przypadku tlenku srebra. Wodorotlenek srebra jest bardzo nietrwały i w istocie zasady strącają tlenek srebra zamiast wodorotlenku srebra:



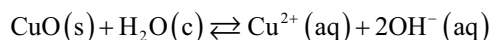
Dość pokaźnie zasadowy odczyn fazy wodnej nad tlenkiem srebra potwierdza, że osad ten jest w równowadze

z roztworem, w którym obecne są jony OH^- , powstałe na drodze reakcji:



Pomimo tego, że w roztworze są jony OH^- , ciało stałe pozostaje tlenkiem, w przeciwieństwie np. do CaO wprowadzonego do wody.

Również w przypadku $\text{Cu}(\text{OH})_2$ właściwa równowaga ustala się pomiędzy roztworem (wodą) a osadem tlenku, a nie wodorotlenku! Wynika to stąd, że wodorotlenek miedzi(II) także jest nietrwały i rozkłada się nawet w temperaturze pokojowej. Ten niebieski galaretowaty osad po kilku godzinach w temperaturze pokojowej potrafi stać się czarnym, spoczywającym na dnie, osadem CuO . Analogicznie ustala się i taka równowaga:



Co więcej, nawet iloczyny rozpuszczalności w takich przypadkach dotyczą tej równowagi właśnie z udziałem tlenku, a nie wodorotlenku, ponieważ to nie wodorotlenek istnieje w stanie równowagi z roztworem.

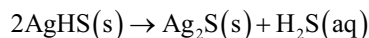
Ponadto – czy próbowaliśmy kiedyś strącić $\text{Cu}(\text{OH})_2$ na gorąco? Wiadomo przecież, że osady strącane na gorąco lepiej się dają odsączyć. No to spróbujmy podgrzać roztwór CuSO_4 i roztwór NaOH i zmieszać... I nie ma niebieskiego osadu! Zamiast niego od razu wytrąca się czarny tlenek miedzi(II) CuO ! Po prostu na gorąco $\text{Cu}(\text{OH})_2$ rozkłada się tak szybko, że nie obserwujemy nawet jego wstępnego wytrącenia! Chociaż anion tlenkowy nie istnieje w wodzie, to jednak w jakiś sposób ten tlenek się musiał strącić. Rozkład anionów OH^- na O^{2-} i wodę, np:



anionów OOH^- na OO^{2-} i H_2O_2 :



a także anionów HS^- na S^{2-} i H_2S np. podczas strącania Ag_2S :

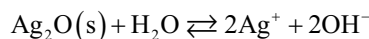


może zachodzić, i prawdopodobnie zachodzi – w cieple stałym, czyli w osadzie – jak zapisałem w powyższych równaniach. Można to nawet zaobserwować przy strącaniu Ag_2O , gdy wyraźnie widać, jak osad szybko zmienia wygląd.

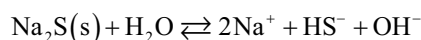
Podsumowując:

To, że w ciałach krystalicznych istnieje jon S^{2-} a w roztworach wodnych wyłącznie HS^- , nie jest jakąś wyjątkową abstrakcją. Jest to zachowanie analogiczne do związków tlenu!

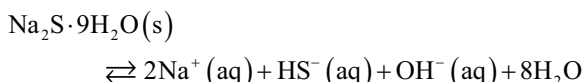
Analogicznie do równowagi:



możemy zapisać:



a nawet:



Któż nam tego zabroni?

Ten artykuł oczywiście musi wywołać pytania: „A co mam napisać na maturze?”, „A jak podejść do zadań, w których każdą policzyć stężenie anionów siarczkowych?”. Możliwe są dwie opcje. Albo zignorować polecenie i napisać, że taki anion nie istnieje w podanych warunkach, albo po prostu obliczyć to, o co proszą autorzy zadania. Sam zresztą jakiś czas temu byłem proszony o pomoc w policzeniu takiego zadania. Osobiście uważam jednak, że takie zadania nie powinny się ukazywać, czyli powinny zostać natychmiast wycofane. Cóż, skoro uczniowie są karani zerem punktów za błędne założenie przy rozwiązywaniu zadań, autorów zadań też powinno to dotyczyć: zero punktów za ułożenie zadania opartego na błędnym założeniu.

Czy nauczanie chemii wymaga zatem poprawki?

Tak i to niejednej, niestety. Ale też nie każda wiadomość o tym, że trzeba poprawić treść podręczników, powinna być przyjmowana w takiej wersji, w jakiej ją przekazuje część serwisów informacyjnych.

Tytułem komentarza zauważmy, że w nowej karcie wzorów i stałych CKE pojawia się wartość K_{a2} dla H_2S równa 10^{-19} ...

Kwasy nieorganiczne				
Wzór kwasu	Nazwa	Etap	K_a	$\text{p}K_a$
HF	kwas fluorowodorowy		$6,31 \cdot 10^{-4}$	3,20
HCl	kwas chlorowodorowy		10^7	-7,0
HBr	kwas bromowodorowy		10^9	-9,0
HI	kwas jodowodorowy		10^{10}	-10,0
<u>H_2S</u>	<u>kwas siarkowodorowy</u>	1 2	<u>$8,91 \cdot 10^{-8}$</u> <u>10^{-19}</u>	<u>7,05</u> <u>19,0</u>
H_2Se	kwas selenowodorowy	1 2	$1,29 \cdot 10^{-4}$ 10^{-11}	3,89 11,0

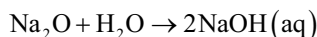
Z kolei w zadaniu z matury w 2015 roku znajdujemy zupełnie inną wartość niż podają nowe karty wzorów...

Zadanie 18. (2 pkt)		
Stale dysocjacji kwasu siarkowodorowego w temperaturze 25°C są równe: $K_{a1} = 1,02 \cdot 10^{-7}$ i $K_{a2} = 1,00 \cdot 10^{-14}$		
Na podstawie: A. Bielński, Podstawy chemii nieorganicznej, Warszawa 2004.		
18.1. Napisz wyrażenie na stałą dysocjacji K_a kwasu siarkowodorowego.		
18.2. Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Zaznacz P, jeśli informacja jest prawdziwa, lub F – jeśli jest fałszywa.		
1.	Jonami pochodzącymi z dysocjacji H_2S , których stężenie jest najmniejsze w wodnym roztworze siarkowodoru, są jony S^{2-} .	P F
2.	W wodnym roztworze siarkowodoru stężenie jonów H_3O^+ jest mniejsze od $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.	P F
3.	Spośród jonów obecnych w wodnym roztworze siarkowodoru i pochodzących z dysocjacji H_2S tylko jony HS^- mogą pełnić funkcję zarówno kwasu, jak i zasady Bronsteda.	P F

W jeszcze innym zadaniu widziałem wartość tej stałej, równą $10^{-12,9}$... Co więcej, sam pamiętam zadanie ze studiów, w którym przyjmowaliśmy wartość 10^{-12} ...

Zdaniem niektórych te ostatnie „newsy” to w pewnym sensie odgrzewanie kotleta. Ale z własnego doświadczenia wiem, że odgrzewanie kotleta jest bardzo potrzebne. Tylko należy robić to tak, żeby odkłamując naukę **nie zakłamać jej w inny sposób**.

Tak często słyszę: „tlenków nie dysocjujemy” - co oczywiście odnosi się do wodnych roztworów, w których aniony tlenkowe nie istnieją, tylko z nią reagują przechodząc w wodorotlenki, np.:



Może więc doczekamy się, że będziemy mówić: „tlenków i siarczków nie dysocjujemy”.



A 2018 roku także byli tacy, którzy mówili, że anion siarczkowy nie istnieje.

Dr inż. Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
www.biomist.pl

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

Bateria ze stałym elektrolitem

Baterie składają się z trzech podstawowych elementów: dwóch elektrod (katody i anody) oraz łączącego je elektrolitu. Aby poprawić właściwości całej baterii, naukowcy z całego świata, w tym z Politechniki Warszawskiej, pracują nad modyfikacjami w materiałach, z których powstają te komponenty.

Specjaliści z Politechniki Warszawskiej, w ramach europejskiego projektu ASTRABAT, badają możliwości opracowania baterii ze stałym elektrolitem, wykonanej z takich surowców i w taki sposób, by ich masowa produkcja mogła odbywać się w Europie. Skąd taka potrzeba? Jak wyjaśniają, chodzi przede wszystkim kwestie bezpieczeństwa: i tego związanego z samym używaniem baterii, i tego strategicznego.

W informacji prasowej na stronie PW poinformowano, że bateria ze stałym elektrolitem jest bezpieczniejsza, bo nie zawiera płynnych, łatwopalnych lub mogących wycieć składników. Dzięki temu może znaleźć szerokie zastosowanie chociażby w motoryzacji (w pojazdach elektrycznych), elektronice czy energetyce odnawialnej. Jeżeli na dodatek taki elektrolit udałoby się produkować w Europie, z łatwo dostępnych tu surowców, uniezależniłoby to nasz rynek od łańcucha dostaw i procesu wytwórczego, na który wpływają m.in. względy polityczne czy ekonomiczne.

PAP – Nauka w Polsce

Ognista Fala

Marek Ples

Według możliwej do sformułowania w miarę nieskomplikowanej definicji, płomień jest złożonym układem fizyko-chemicznym, który stanowi wynik reakcji pirolizy i utleniania, emitując przy tym światło. Jest to proces, który zachodzi w warunkach odpowiedniej temperatury oraz w obecności tlenu lub innego utleniacza. Warto zaznaczyć, że płomień jest obszarem, gdzie spalanie odbywa się w fazie lotnej, co oznacza, że zarówno paliwo, jak i utleniacz znajdują się w stanie gazowym.

Wewnątrz płomienia można wyróżnić różnorodne strefy, z których każda charakteryzuje się innymi właściwościami fizykochemicznymi oraz procesami zachodzącymi w jej obrębie. Istnieje wiele czynników wpływających na wygląd płomienia, między innymi rodzaj spalanej substancji oraz ilość i dostępność utleniacza. Warto podkreślić, że to właśnie te czynniki determinują intensywność emitowanego ciepła oraz rodzaj promieniowania elektromagnetycznego, głównie w postaci podczerwieni i światła widzialnego.

Chemicy i fizycy od wieków badają strukturę i właściwości płomienia, co pozwoliło na zgłębienie jego złożonej natury. Dzięki temu zdobyliśmy głębsze zrozumienie procesów zachodzących w płomieniu oraz możliwość wykorzystania go w różnych dziedzinach nauki i technologii, np. w przemyśle, w badaniach laboratoryjnych czy też w energetyce. Nie możemy jednak stwierdzić, że wiemy już w tym temacie wszystko, a badania wciąż trwają, więc w miarę rozwoju naukowych metod badawczych odkrywamy coraz to nowe aspekty płomienia, co prowadzi do stałego poszerzania naszej wiedzy na jego temat. Zrozumienie mechanizmów spalania i procesów zachodzących w płomieniu ma kluczowe znaczenie nie tylko dla chemii i fizyki, ale także dla inżynierii, ekologii oraz bezpieczeństwa przemysłowego i cywilnego.

Warto również wspomnieć, że płomień nie tylko stanowi obiekt badań naukowych, ale często jest też źródłem inspiracji dla artystów i twórców, którzy próbują uchwycić jego dynamiczne i fascynujące formy w swoich dziełach. Dzięki temu płomień staje się nie tylko przedmiotem naukowych dociekań, lecz także inspiracją dla kreatywności ludzkiej [1].

Dobierając odpowiednie warunki można uzyskać zaskakujący wygląd i zachowanie się płomienia. Pewnym urozmaicheniem opisywanego doświadczenia jest fakt towarzyszącego mu – zaskakującego w tych okolicznościach – efektu akustycznego.

Wykonanie

By przeprowadzić doświadczenie potrzebujemy dużego naczynia szklanego o wąskiej szyjce. Po eksperymentach

jakie przeprowadziłem okazało się, że najodpowiedniejsza do tego celu jest widoczna duża szklana butla (Fot. 1). Jej pojemność wynosi 10 dm³. Można też zastosować duże butle na wodę mineralną wykonane z tworzywa sztucznego, trzeba jednak zachować dużą ostrożność, ze względu na możliwą palność tego typu materiałów.

Jako paliwo wykorzystamy 99% alkohol izopropylowy C₃H₇OH. Używa się go np. do czyszczenia elementów optycznych i jego zdobycie nie stanowi problemu.

Trzeba pamiętać, że izopropanol może być szkodliwy. Należy unikać wdychania par tej lotnej cieczy. Przy zanieczyszczeniu innymi substancjami, albo w razie nieprawidłowego prowadzenia doświadczenia może dojść do eksplozji i rozerwania szklanego naczynia. Należy stosować odpowiednie środki ochrony osobistej!

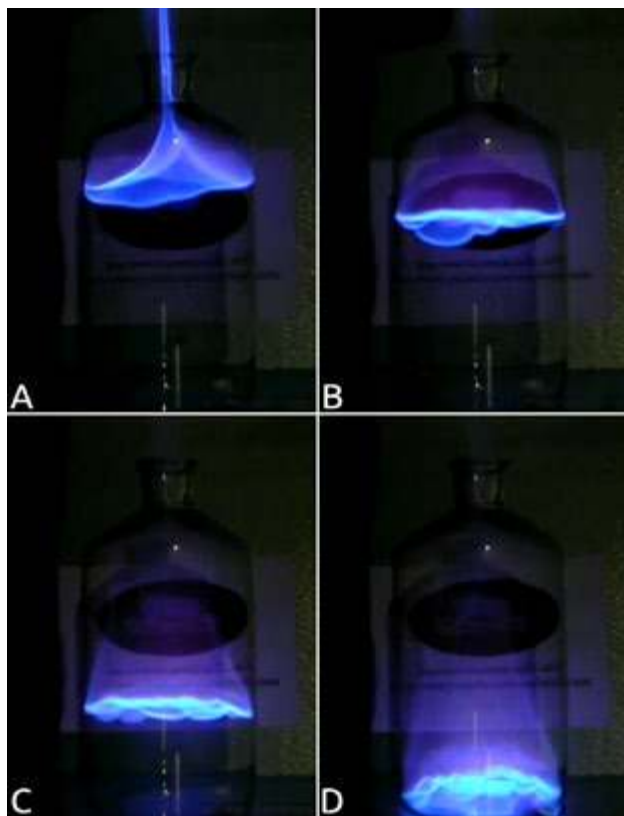
Przygotowanie doświadczenia jest proste: do naczynia trzeba wprowadzić kilka mililitrów izopropanolu, nakryć i pozostawić do odparowania. Ciecz jest stosunkowo lotna, więc powinno to zająć kilka, najwyżej kilkanaście minut. Doświadczenie warto jest prowadzić w stosunkowo niskiej temperaturze, około 15°C. Wtedy utlenianie alkoholu zachodzi spokojniej i łatwiej zaobserwować opisywany efekt.

Po odparowaniu alkoholu wystarczy przyłożyć płomień do otwartej szyjki naczynia.

Po dokonaniu zapłonu (Fot. 2A) możemy zaobserwować interesujące zjawisko: powstaje płaski, kolisty płomień podążający stosunkowo powoli w dół (Fot. 2B-C). Jednocześnie można usłyszeć dźwięk o dosyć niskiej



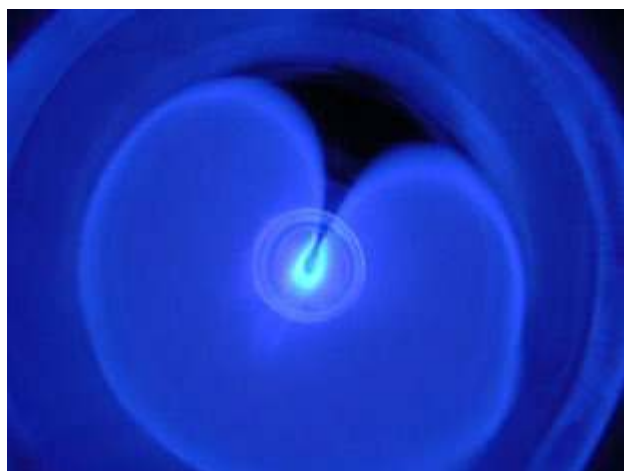
Fot. 1 – Szklane naczynie



Fot. 2 – Uzyskany efekt; A, B, C, D – kolejne fazy

częstotliwości. Płomień gaśnie dopiero po dotarciu do dna naczynia (Fot. 2D).

Front płomienia wygląda też pięknie w widoku od dołu (Fot. 3).



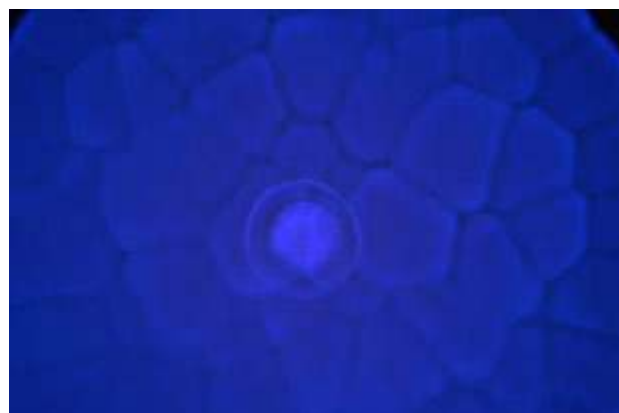
Fot. 3 – Widok od dołu

Wyjaśnienie

Wyjaśnienie obserwowanego zjawiska jest stosunkowo nieskomplikowane. Izopropanol jest lotnym, łatwopalnym alkoholem. Jego pary są cięższe od powietrza, zbierają się więc przy dnie wypierając powietrze wraz z zawartym w nim tlenem.

Do utleniania potrzebne są oba składniki: paliwo i tlen. Razem występują jedynie na styku warstwy par alkoholu i powietrza. Jest to powodem płaskiej formy płomienia. W czasie spalania paliwo jest zużywane, co objawia się zmniejszeniem objętości alkoholu w fazie gazowej. Dlatego obserwujemy wędrówkę kolistego płomienia w dół.

Co szczególnie interesujące, w obrębie płomienia można zauważyć powstanie dosyć regularnego układu komórek konwekcyjnych, co jest szczególnie dobrze widoczne w niektórych fazach doświadczenia w widoku od dołu (Fot.4). Jest to swoisty przykład samoorganizacji, którego efekt przypomina zjawiska opisane po raz pierwszy przez Bénarda [2] [3]. Wspomniany uczony badał procesy konwekcyjne w cieczach.



Fot.4 – Samoorganizacja w płomieniu

W czasie spalania dochodzi do uwolnienia pewnych ilości gazów: dwutlenku węgla CO_2 i pary wodnej H_2O . Uchodzą one z dużą prędkością przez wąską szyjkę butelki, co powoduje powstanie drgań będących źródłem dźwięku. Po ustaniu spalania powstaje drugi dźwięk – jest on jednak dużo krótszy i cichszy. Powodem tego jest zmniejszanie się objętości ochładzających się gazów pozostałych w naczyniu, a dźwięk jest wtedy spowodowany powietrzem zasysanym do wnętrza naczynia. W każdym razie opisany układ możemy potraktować jako swoisty przykład rezonatora Helmholtza [4].

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

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora

Literatura:

- [1] Ples M., *Niepalne fajerwerki z Kraju Kwitnącej Wiśni*, Chemia w Szkole, 1 (2022), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 46-50
- [2] Bénard H., *Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide*, Revue Générale des Sciences, 1900, 11, str. 1261-1271, 1309-1328
- [3] Getling A. V., *Rayleigh–Bénard Convection: Structures and Dynamics*, World Scientific, 1998
- [4] Patton L., *Hermann von Helmholtz*, w: *Stanford Encyclopedia of Philosophy*, CSLI, Uniwersytet Stanforda, 2014

Dydaktyczny potencjał i możliwości metody algebraicznej – propozycja zastosowań na lekcjach chemii

Foto – Dreamstime

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

Wstęp

Uczniowie, określając współczynniki stechiometryczne równań reakcji chemicznych, na ogół rzadko zastanawiają się nad faktem, że bilansowanie tych równań jest przejawem ścisłego związku chemii i matematyki. Relacje te są wykorzystywane w jednej z metod bilansowania równań reakcji chemicznych, opisywanej zarówno w dostępnych materiałach, jak i na stronach internetowych (a także będącej podstawą działania dostępnych online narzędzi do bilansowania) – metody algebraicznej [1-6]. Na pierwszy rzut oka jest ona pozbawiona chemicznego wątku na rzecz działań matematycznych, uwzględniających liczby reagentów występujących w równaniu reakcji i ich skład pierwiastkowy. Wydaje się, jakby z zagadnieniami chemicznymi łączył ją tylko formalizm: równanie reakcji chemicznej i cel stosowania: znalezienie współczynników stechiometrycznych. Można przypuszczać, że nawet część osób posługujących się tą metodą nie uświadamia sobie, że problem doboru współczynników stechiometrycznych oparty na czysto matematycznej procedurze rozwiązywania układów równań liniowych to postępowanie głęboko osadzone w prawach rządzących przemianami substancji.

Powszechnie stosowaną procedurą zapisu równań reakcji w metodzie algebraicznej jest zapis liter np. a, b, c, d... przed symbolami pierwiastków i wzorami związków chemicznych. Litery te to nic innego jak umowne współczynniki stechiometryczne równania reakcji chemicznej,

których wartości liczbowych poszukujemy. Należy podkreślić, że zapis współczynników stechiometrycznych w formie prowadzącej do układu równań jest wyrazem prawa zachowania masy i prawa zachowania ładunku elektrycznego. Poszczególne równania odzwierciedlają relacje ilościowe pomiędzy pierwiastkami chemicznymi, tworzącymi drobiny reagentów, uwzględniają zatem ich skład chemiczny oraz przekształcenia składu drobin podczas reakcji chemicznej.

Próby zainteresowania dydaktyków metodą algebraiczną jako sposobem bilansowania równań reakcji chemicznych były czynione już w latach 80. ubiegłego wieku [1-3]. Pomimo, iż sama procedura doboru współczynników stechiometrycznych równań reakcji została omówiona w wielu materiałach, zarówno na stronach internetowych [5, 6], jak i podręcznikach dla studentów kierunków chemicznych [1, 4], praktyka pokazuje, że metoda algebraiczna częściej powinna pojawiać się na lekcjach chemii, jak również w indywidualnej pracy z uczniem. W szczególności warto rozważyć jej zastosowanie w sytuacjach trudności w zrozumieniu tradycyjnych metod bilansowania reakcji chemicznych.

Można zaryzykować tezę, że istnieje pewna grupa uczniów, także całkiem zdolnych, którzy mają większe problemy z nauką chemii niż matematyki lub nawet fizyki. Umieją oni i lubią rozwiązywać zadania matematyczne, natomiast szybko napotykać na problemy podczas prawidłowego zapisywania równań reakcji chemicznych, co nie raz skutkuje trwałym zniechęceniem do tego przedmiotu. Dla takich uczniów być może zasadniczą trudność w powiązaniu bliższego im podejścia matematycznego z równaniem reakcji chemicznej tkwi w pozornie mało ścisłych

procedurach bilansowania równań reakcji, jakie początkowo poznają na lekcjach chemii.

Równość strony lewej i prawej równania, tak jawnie manifestująca się w matematyce w postaci konkretnych działań i przekształceń dokonywanych na liczbach i wyrażeniach algebraicznych, w chemii jest ukryta pod wzorami sumarycznymi substancji. Metody bilansowania preferowane na wczesnym etapie nauczania chemii, tj. metoda intuicyjna dla praktycznie wszystkich prostych reakcji nie-redoks, a później metody z użyciem stopni utlenienia i równań połówkowych, są najczęściej wystarczająco skuteczne na potrzeby edukacji chemicznej, ale przy słabym powiązaniu z treściami programowymi z matematyki zaciemniają uczniom sens pojęcia równania w odniesieniu do reakcji chemicznych i nie sprzyjają praktycznemu wykorzystaniu wiedzy na temat równań i ich układów, rozwiązywanych na lekcjach matematyki.

Zwłaszcza metoda intuicyjna jawić się może jako dosyć mało przejrzysta, gdyż w zależności od konkretnego równania schemat postępowania może się różnić. Sprawia to czasem wrażenie szukania rozwiązania metodą prób i błędów, czy wręcz odgadywania, zamiast postępowania właściwego dla nauk matematyczno-przyrodniczych, tj. opartego o jasno sprecyzowane reguły obliczeniowe i prawa fizyczne.

Jak to się bowiem dzieje, że realizowany przez wiele lat nauki szkolnej obszerny materiał z matematyki, w tak dużym stopniu bazujący na pojęciu równania, sprawia czasem mniej trudności dydaktycznych niż elementarne reakcje chemiczne? Dlaczego uczeń posługujący się sprawnie regułami przekształceń równań matematycznych bywa bezradny przy próbie bilansu równania reakcji chemicznej? Dlaczego liczni zdesperowani uczniowie uczą się na pamięć wielu już wcześniej zbilansowanych równań reakcji, rezygnując ze zrozumienia metod ich bilansowania, a nie spotykamy aż tak wielu prób „wkuwania” całych gotowych rozwiązań zadań z matematyki?

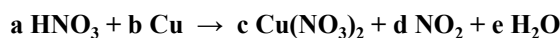
Metoda algebraiczna może pomóc przezwyciężyć te trudności, gdyż pozwala wykorzystać ścisły tok rozumowania i reguły rozwiązywania problemów matematycznych w stosunku do problemu chemicznego. Umożliwia prześledzenie zasad bilansowania, które potem może być dokonywane ze zrozumieniem innymi, preferowanymi w szkole metodami. Metodę algebraiczną można zademonstrować, gdy tylko na lekcjach matematyki omówione zostaną układy dwóch równań z dwiema niewiadomymi, po czym powracać do niej i rozszerzać jej stosowanie w miarę postępów edukacyjnych z matematyki i chemii.

Na początku nauki przedmiotu uczniowie zazwyczaj mają do czynienia z nieskomplikowanymi równaniami reakcji, a z uwagi na typowe wzory substancji omawianych na lekach, indeksy stechiometryczne nie stanowią nigdy dużych liczb. Obliczenia są więc na ogół dużo prostsze niż podczas rozwiązywania równań i układów równań ćwiczonych na lekcjach matematyki. Z drugiej strony, niektóre równania reakcji podwójnej wymiany oraz nawet stosunkowo nieskomplikowane reakcje redoks mogą sprawiać trudności w prawidłowym doborze współczynników

klasycznymi szkolnymi metodami, zwłaszcza metodą intuicyjną [7, 8]. Przejdźmy więc do wybranych przykładów.

Uproszczenie i optymalizacja metody algebraicznej

Przykład 1. Aby pokazać sposób na optymalizację podejścia algebraicznego rozważmy równanie reakcji chemicznej miedzi i stężonego kwasu azotowego:



Widzimy, że w reakcji bierze udział 5 reagentów, zaś w ich skład wchodzi łącznie 4 różne pierwiastki, co przy 5 niewiadomych współczynnikach stechiometrycznych pozwala ułożyć 4 równania bilansowe. Tak więc mamy tu do czynienia ze znanym z matematyki przypadkiem układu równań, gdzie jeden ze współczynników będzie pełnił rolę parametru. Chemiczna interpretacja rozwiązania zależnego od jednego parametru powinna stać się dla uczniów zrozumiała, gdy przypomnimy im że istotą współczynników stechiometrycznych jest to, że wyrażają one wzajemne proporcje ilościowe reagentów, a nie ich ilości bezwzględne. Tak więc prawidłowo zbilansowane równanie reakcji jest nadal prawdziwe dla innych zestawów wielokrotności tych współczynników. Rozwiązań jest nieskończenie wiele nie w sensie ich zupełnej dowolności, ale możliwości dobrania nieskończenie wielu odpowiednich serii wartości liczbowych (a, b, c, ...), powiązanych ścisłymi relacjami wynikającymi ze stechiometrii.

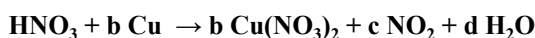
Przypomnijmy, iż niniejsza sytuacja, w której liczba równań nie jest większa od liczby niewiadomych (typowo równań jest o 1 mniej niż niewiadomych) należy do często występujących w praktyce szkolnej i charakteryzuje układ reagentów, w którym biegnie jedna reakcja chemiczna [3]. Inne, rzadziej spotykane przypadki zostały omówione w dalszej części tekstu oraz w materiałach źródłowych [3, 6].

Spróbujmy określić kierunki uproszczenia metody, tak aby przekształcenia matematyczne były wykorzystywane w sposób optymalny, bez nadmiaru czysto formalnych operacji. Z uwagi na wspomnianą wyżej istotę stechiometrii, w metodzie algebraicznej uczeń dysponuje pewną dowolnością wyboru reagenta odniesienia tj. przyjęcia dla jednej niewiadomej konkretnej wartości liczbowej. Korzystając z dysponowania układem równań z 1 parametrem, możemy już wstępnie dla jednej z niewiadomych przyjąć konkretną wartość.

Najczęściej przyjmowana jest liczba 1, przy czym rodzi się pytanie, dla którego reagenta najwygodniej przyjąć tę wartość w celu sprawnego rozwiązania układu równań liniowych. Istotną przesłanką może być liczebność poszczególnych pierwiastków we wzorach substancji, czyli wartości indeksów stechiometrycznych dla danego pierwiastka.

Policzmy, w ilu reagentach w rozważanym równaniu występują poszczególne pierwiastki: wodór – 2 reagenty, azot – 3, tlen – 4, miedź – 2. Stąd nasuwa się założenie, że optymalnym punktem odniesienia dla rozpisania równań liniowych będzie związek chemiczny zawierający tlen

i azot. Związkami chemicznymi zawierającymi te pierwiastki są kwas azotowy(V) i azotan(V) miedzi(II). Optymalnym rozwiązaniem jest przyjęcie współczynnika $a = 1$ dla kwasu azotowego(V), ponieważ substrat ten jako jedyny zawiera tlen i azot, a także wodór, które pojawiają się we wszystkich trzech produktach. Indeksy stechiometryczne we wzorze HNO_3 , wynoszące 1, 1 i 3 odpowiednio dla wodoru, azotu i tlenu, wyznaczają od razu liczby po lewej stronie w równaniach bilansu atomów tych pierwiastków. Ponadto, liczba atomów miedzi biorących udział w reakcji jest równa wartości współczynnika b , zatem równanie do zbilansowania przybiera postać:



$$\text{H} \quad 1 = 2d$$

$$\text{N} \quad 1 = 2b + c$$

$$\text{O} \quad 3 = 6b + 2c + d$$

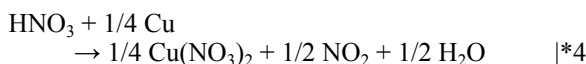
Stąd $d = 1/2$, $c = 1 - 2b$, zaś mnożąc obie strony równania bilansowego dla azotu przez (-2) i dodając stronami do równania bilansowego dla tlenu oraz uwzględniając powyższą wartość współczynnika d , otrzymujemy:

$$1 = 2b + 1/2$$

$$2b = 1/2 \quad |:2$$

$$b = 1/4$$

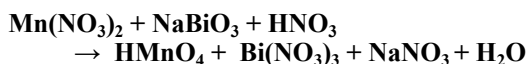
Zatem $c = 1 - 2 \cdot (1/4) = 1 - 1/2$, czyli $c = 1/2$, więc mając już wyznaczone wszystkie współczynniki możemy je wstawić do równania, a później od wartości ułamkowych przejść do liczb całkowitych:



Zbilansowane równanie reakcji ma postać:

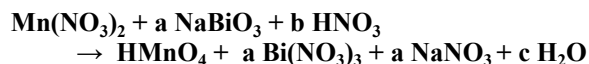


Przykład 2. Po nabraniu większej biegłości w posługiwaniu się metodą algebraiczną można uwzględniać jednoznaczne relacje stechiometryczne już na etapie oznaczania niewiadomych [5, 6]. Pozwala to uprościć, a w konsekwencji zmniejszyć trudność w rozwiązywaniu układów równań liniowych. W celu przyspieszenia bardziej żmudnych obliczeń lub sprawdzenia ich wyniku można też skorzystać z pomocy rzetelnych źródeł internetowych (np. [9]). Zilustrujmy posługiwanie się metodą algebraiczną w tak zmodyfikowanej wersji, zawierającej elementy metody intuicyjnej, na przykładzie reakcji azotanu(V) manganu(II) z bizmutanem(V) sodu w obecności kwasu azotowego(V), zgodnie z następującym równaniem [10]:



Przed wdrożeniem procedury algebraicznej, w wyjściowym równaniu reakcji przyjmijmy za równy jedność współczynnik stechiometryczny dla $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ oraz zredukujemy liczbę niewiadomych, korzystając z zależności stechiometrycznych dla atomów manganu, bizmutu i sodu. Pierwiastki te występują każdorazowo tylko w jednym z substratów i produktów, toteż odpowiednie niewiadome

są dla nich jednoznacznie powiązane, niezależnie od pozostałych współczynników:



Zamiast 6 równań bilansowych, mamy teraz 3 równania: dla azotu, tlenu i wodoru.

Rozwiązanie:

$$\text{N} \quad 2 + b = 3a + a, \text{ czyli } 2 + b = 4a$$

$$\text{O} \quad 6 + 3a + 3b = 4 + 9a + 3a + c, \text{ czyli}$$

$$6 + 3a + 3b = 4 + 12a + c$$

$$\text{H} \quad b = 1 + 2c$$

Z bilansu dla azotu: $b = 4a - 2$

$$4a - 2 = 1 + 2c$$

$$2c = 4a - 3 \quad |:2$$

$$c = 2a - 3/2$$

Z bilansu dla tlenu: $2 + 3b = 9a + c$

$$2 + 3 \cdot (4a - 2) = 9a + 2a - 3/2$$

$$2 + 3/2 + 12a - 6 = 11a$$

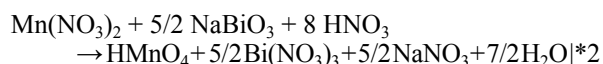
$$a = 5/2$$

wiec $c = 2 \cdot 5/2 - 3/2$

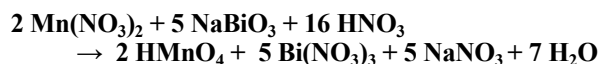
$$c = 7/2$$

$$b = 1 + 2 \cdot (7/2)$$

$$b = 8$$



Zbilansowane równanie reakcji ma postać:



Inne możliwości metody algebraicznej

Metoda algebraiczna, wspomagana metodą intuicyjną w sposób zilustrowany powyżej, może być stosowana do rozwiązywania trudniejszych zadań na bilansowanie reakcji, tj. z udziałem większej liczby reagentów i pierwiastków wchodzących w ich skład, a także do sprawdzenia bilansu bardziej złożonych reakcji redoks. Nie będzie natomiast potrzeby jej używania tam, gdzie znane szkolne metody pozwalają sprawnie uzyskać potrzebny wynik. Warto natomiast skupić się na rzadziej poruszanych aspektach praktycznych metody algebraicznej.

Przykład 3. Przyjmijmy, że uczeń podejmuje próbę zbilansowania reakcji tlenku fosforu(V) z wodą w celu otrzymania kwasu fosforowego(V). Równanie reakcji zostało zapisane przez ucznia w następującej formie:



Rozwiązanie

$$\text{P} \quad 4 = b$$

$$\text{O} \quad 10 + a = 3b$$

$$\text{H} \quad 2a = 3b$$

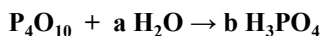
Stąd $a = 3b - 10$ i dla $b = 4$:

$$a = 3 \cdot 4 - 10$$

$$a = 2$$

Jednak dla wodoru otrzymujemy: $2 \cdot 2 = 3 \cdot 4$
czyli **4 = 12 ?!**

Wynik sprzeczny matematycznie dowodzi, że taka reakcja nie jest możliwa. W tym przypadku uczeń źle zapisał równanie reakcji i wszelkie próby jej uzgodnienia różnymi metodami byłyby bezowocne. Poprawiając wzór kwasu fosforowego(V) uczeń z łatwością dokona bilansu realnie przebiegającej reakcji:



Rozwiązanie:

$$\text{P} \quad 4 = b$$

$$\text{O} \quad 10 + a = 4b$$

$$\text{H} \quad 2a = 3b$$

Wówczas $a = 4b - 10$ i dla **b = 4**:

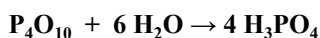
$$a = 4 \cdot 4 - 10$$

$$a = 6$$

co jest zgodne z warunkiem wynikającym z równania dla wodoru:

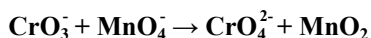
$$2 \cdot 6 = 3 \cdot 4$$

$$12 = 12$$

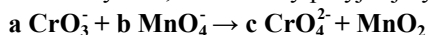


Widzimy, jak pojedynczy błąd we wzorze sumarycznym rzutuje na możliwość zbilansowania reakcji. Kwas fosforowy(III) zawiera o 1 atom tlenu mniej i nie może powstać z tlenku fosforu(V) oraz wody w jakiegokolwiek ich kombinacji ilościowej. Jest to zgodne ze znaną uczniom prawidłowością, że w kwasach otrzymanych w reakcji odpowiedniego tlenku z wodą, atom centralny reszty kwasowej ma taką samą wartościowość (i stopień utlenienia) jak atomy tego pierwiastka w użytym do reakcji tlenku.

Przykład 4. O przydatności metody algebraicznej w wykrywaniu błędów niekoniecznie zawinionych przez ucznia niech świadczy przykład ze znakomitego skądinąd podręcznika [8], który omówimy dokładniej. Podana jest następująca reakcja do zbilansowania:



Oznaczamy więc jako niewiadome trzy współczynniki stechiometryczne, zaś czwarty przyjmijmy równy 1:



Układamy równania bilansu atomów:

$$\text{Cr} \quad a = c$$

$$\text{O} \quad 3a + 4b = 4c + 2$$

$$\text{Mn} \quad b = 1$$

oraz bilans ładunków:

$$-a - b = -2c$$

Zatem $a + b = 2c$

$$a + b = 2a$$

$$a = b = c = 1$$

Sprawdzamy jednak równanie dla tlenu:

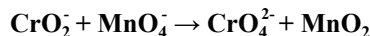
$$3 \cdot 1 + 4 \cdot 1 = 4 \cdot 1 + 2$$

i otrzymujemy następujący wynik:

$$3 + 4 = 4 + 2$$

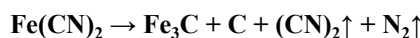
$$7 = 6 ?!$$

Sprzeczność jednoznacznie wskazuje na błąd w podręczniku. Można się łatwo przekonać, że zamiast anionu CrO_3 reagentem powinien być anion CrO_4^{2-} . Wówczas rozwiązanie $a = b = c = 1$, dla przyjętego współczynnika równego 1 dla MnO_2 , daje prawidłowo zbilansowane równanie reakcji:

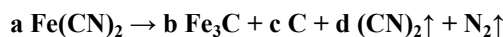


Mamy tu zapewne do czynienia z błędem edytorskim; w oryginalnej pracy Langnera [1], na którą powołują się autorzy podręcznika, reakcja zapisana jest bezbłędnie. Czy jednak bez podjęcia próby rozwiązania tego zadania metodą algebraiczną równie łatwo odkrylibyśmy tę pomyłkę? Wprawdzie pewne podejrzenie może już budzić nietypowy stopień utlenienia chromu w CrO_3 , tj. V, jednak nie jest to jeszcze dowód niepoprawności równania reakcji, natomiast sprzeczność w równaniu pozwala ten błąd wykazać.

Przykład 5. W obu cytowanych podręcznikach [1, 8] autorzy proponują również uczniom zbilansowanie następującej reakcji redoks:



Przyjmując współczynnik stechiometryczny dla azotu cząsteczkowego N_2 równy 1, wyznaczmy pozostałe współczynniki, posługując się równaniem reakcji w postaci:



Rozwiązujemy zatem układ równań:

$$\text{Fe} \quad a = 3b$$

$$\text{C} \quad 2a = b + c + 2d$$

$$\text{N} \quad 2a = 2d + 2$$

$$\text{Stąd } a = d + 1$$

$$\text{więc } d + 1 = 3b$$

$$d = 3b - 1$$

$$\text{A także } 2d + 2 = b + c + 2d$$

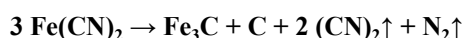
$$2 = b + c$$

$$c = 2 - b$$

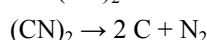
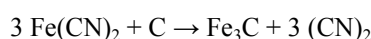
Wykorzystaliśmy wszystkie 3 równania, ale jesteśmy w stanie wyznaczyć zależności dla 3 z 5 poszukiwanych współczynników, tj. a, c i d w funkcji parametru b i to przy uprzednim ustaleniu wartości jeszcze jednego współczynnika jako 1. Ponownie matematyka pozwala nam na pełniejszą analizę zadania, gdyż natknęliśmy się tu na przypadek reakcji będącej kombinacją liniową dwóch niezależnych procesów (reakcji równoległych):



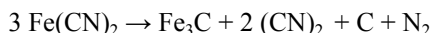
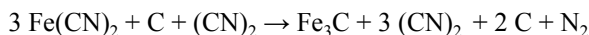
Autorzy podręcznika sugerują jako prawidłowo zbilansowane następujące równanie:



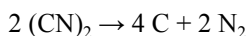
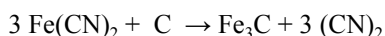
ale można wykazać, że jest to przypadek szczególny, wybrany spośród nieskończenie wielu rozwiązań. W istocie powyższe rozwiązanie otrzymamy dodając do siebie stronami oba niezależne równania:



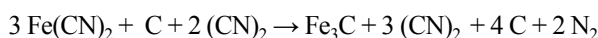
i dokonując przekształceń otrzymanej sumy równań:



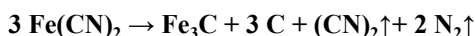
W ogólności jednak istnieje cała rodzina poprawnych bilansowo kombinacji obu równań, np. inny wariant rozwiązania to suma równań:



czyli

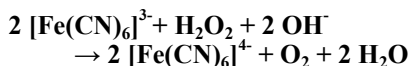


skąd po uporządkowaniu otrzymujemy:

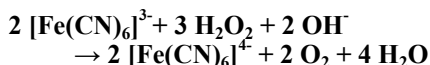


Funkcjonowanie metody algebraicznej w przypadku równań reakcji równoległych oraz interpretację innych, mniej typowych i zaskakujących sytuacji szerzej omawiają Ufnalski [3] i Pluciński [6].

Przykład 6. Warto w tym kontekście wspomnieć o reakcjach redoks z udziałem nadtlenu wodoru, gdyż jest to stosunkowo często pojawiająca się substancja w procesach tego typu, która w zależności od współredagujących substancji może grać rolę utleniacza lub reduktora. Jednocześnie nadtlenek wodoru na drodze dysproporcjonacji ulega rozkładowi na wodę i tlen, toteż reakcja ta może przebiegać równolegle z rozpatrywaną reakcją redoks nadtlenu wodoru. Jest to fakt znany, ale nie uświadamiany na tyle powszechnie, skoro na przykład spotyka się nieopatrzony komentarzem następująco zbilansowane równanie reakcji [1, 8]:



podczas gdy uczeń równie dobrze może otrzymać inne bilanse, np.:

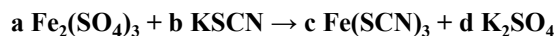


Łatwo pochopnie odrzucić poprawne rozwiązania, sugerując się jedynie podręcznikowym wynikiem, choć niezależne sprawdzenie i potwierdzenie bezbłądności alternatywnych wyników powinno już skłonić do zastanowienia. Jak często jednak nawet egzaminatorowi przyszyłoby do głowy głębiej wniknąć w analizę możliwych rozwiązań? Czytelnikom proponujemy konsekwentne zastosowanie metody algebraicznej do zbilansowania powyższej reakcji, a następnie wykonania dla porównania analogicznych obliczeń dla reakcji [1, 8]:

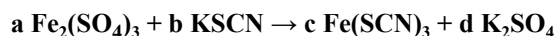


Przykład 7. W reakcjach, gdzie wymianie ulegają jony złożone lub inne większe fragmenty drobin, niezmiennie

jące swojej struktury, powinny być one potraktowane formalnie jako stałe jednostki, podlegające wspólnemu bilansowi [3]. Tak zresztą czynimy często w metodzie intuicyjnej, nie dzieląc myślowo pewnych grup atomów, jeśli w całości ulegają przeniesieniu pomiędzy reagentami. Ich sztuczne rozbicie na pojedyncze pierwiastki prowadzi do nadmiaru równań w stosunku niewiadomych. Dla poniższej reakcji [3]:



zastosowanie najbardziej ogólnego podejścia algebraicznego prowadzi do układu 6 równań z 4 niewiadomymi.



Fe	2 a = c
S	3 a + b = 3 c + d
O	12 a = 4 d
K	b = 2 d
C	b = 3 c
N	b = 3 c

Równania dla węgla i azotu są identyczne, zaś dodając stronami równanie bilansowe dla tlenu podzielone stronami przez 4:

$$12 a = 4 d \quad |:4$$

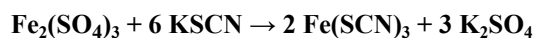
oraz równanie dla węgla lub azotu: $b = 3 c$ otrzymujemy bilans dla siarki:

$$3 a + b = d + 3 c$$

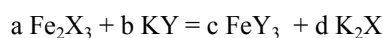
Powyższa liniowa zależność wynika z łącznego potraktowania bilansu siarki w jonach SO_4^{2-} oraz SCN^- , które w reakcji zachowują swoją chemiczną indywidualność. Wiedza chemiczna o budowie siarczanów(VI) i tiocyjanianów (rodanków) pozwala traktować grupy atomów reszt kwasowych „ SO_4 ” oraz „ SCN ” jako elementy faktycznie niezmiennie chemicznie. Są one jakościowo odpowiednikami innych fragmentów wzorów chemicznych, jak symbole „Fe” lub „K”. W niniejszej reakcji nie zachodzi wzajemne przekształcanie się jonów SO_4^{2-} i SCN^- , zatem liczby atomów siarki w tych drobinach nie muszą być bilansowane łącznie. Dzięki temu problem upraszcza się do znajomego schematu reakcji wymiany podwójnej, który w tym przypadku może być bez trudu zbilansowany metodą intuicyjną, zaś w formalizmie algebraicznym sprowadza się do układu 4 równań:

Fe	2 a = c
[SO ₄]	3 a = d
[SCN]	b = 3 c
K	b = 2 d

Rozwiązanie $d = 3 a$, $c = 2 a$ i $b = 6 a$ daje dla $a = 1$ zbilansowane równanie reakcji:



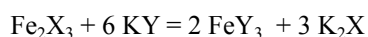
Bystry uczeń może zauważyć, że resztę siarczanową i rodankową da się zastąpić pojedynczymi symbolami i zapisać równanie w formie np.:



gdzie: $\text{X} = [\text{SO}_4]$, $\text{Y} = [\text{SCN}]$



Otrzymujemy identyczny zestaw współczynników stechiometrycznych i postać ogólną zbilansowanego równania:



które pozostaje prawdziwe także dla innych reszt kwasowych X i Y o odpowiednich ładunkach, tj. -2 i -1.

Mimo iż pod względem trudności jest to przykład banalny, podaliśmy go z dwóch powodów. Po pierwsze, służy on zilustrowaniu tego, jak wprowadzenie symboli X i Y dla reszt kwasowych, które stanowią tu fragmenty niezmiennie chemicznie, pozwala na uogólnienie prowadzące do formalizmu algebraicznego i metodyki bilansowania reprezentatywnych dla całego typu reakcji wymiany podwójnej. Po drugie, zestawmy powyższy przykład z omówioną w **Przykładzie 1** reakcją miedzi ze stężonym kwasem azotowym(V), aby unaocnić pewien ważny fakt. Gdybyśmy w tym równaniu oznaczyli reszty azotanowe(V) w HNO_3 i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ symbolem X, otrzymalibyśmy sprzeczność już na etapie układania równań bilansowych:



$$\text{X} \quad 1 = 2b$$

$$\text{N} \quad 0 = c$$

$$\text{O} \quad 0 = 2c + 1/2$$

Wiemy, iż reakcja wyjściowa jest zapisana poprawnie i może być zbilansowana, zatem błędem było zastąpienie reszt azotanowych(V) jednym symbolem X. Jest to bowiem inny typ reakcji i nie dochodzi do wymiany w niezmiennie chemicznie postaci wszystkich jonów NO_3^- znajdujących się w substratach, ale przekształcenia części z nich w cząsteczki NO_2 , co jest m.in. przejawem charakteru redoks tego procesu. Stąd nie wolno zastąpić fragmentu $[\text{NO}_3]$

jednym ogólnym symbolem. Metoda algebraiczna pozwoliła uwypuklić różnicę między oboma typami reakcji.

Ujęcie algebraiczne jako pomoc we wprowadzeniu do bilansowania równań reakcji chemicznych

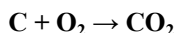
Opisane powyżej przykłady dotyczyły głównie sytuacji nietypowych lub bardziej skomplikowanych, w których metoda algebraiczna pozwalała wydobyć pozornie ukryte rozwiązania, spostrzec ogólniejsze prawidłowości lub też wskazać błędy. Były to zagadnienia wymagające już pewnego zaawansowania w nauce chemii. Tymczasem nawet na wczesnym etapie nauczania podstawy omawianej metody i właściwy jej sposób rozumowania mogłyby oddać nieocenione usługi dydaktyczne. Ujęcie algebraiczne ułatwia bowiem przejrzyste wprowadzenie uczniów w samą tematykę bilansowania równań reakcji chemicznych. Na początku nie ma potrzeby prezentować wielu przykładów ani całych układów równań, lecz punktem wyjścia wystarczy uczynić dwie uniwersalne reguły, odwołując się przy tym do elementarnej wiedzy z lekcji matematyki. Wspomniane reguły, które muszą być przedstawione i wytłumaczone uczniom na samym wstępie do jakiegokolwiek metody bilansowania równań reakcji chemicznych, są następujące:

1) **Wzory sumaryczne reagentów stanowią fakty chemiczne, wynikające pierwotnie z doświadczenia, są więc odpowiednikiem wielkości danych w zadaniu.** Już na początkowym etapie nauczania zapisywania równań reakcji chemicznych należy poinformować uczniów, że pod żadnym pozorem nie wolno z symboli i wzorów substratów „składać” spodziewanego wzoru produktu na zasadzie

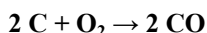
mechanicznego zestawiania obok siebie kolejnych symboli literowych, składających się na wzory substratów. Pamiętajmy – reakcja chemiczna nosi wprawdzie cechy przyrodniczej układanki, ale nie jest to układanka dowolna i opisując ją musimy kierować się przesłankami chemicznymi, gdyż to konkretna przemiana chemiczna jest tym, co łączy stan początkowy - substraty i stan końcowy - produkty. Dla dydaktyki chemii jest to fakt prosty i oczywisty, ale najwidoczniej przez wielu uczniów nie zostaje należycie uświadomiony i utrwalony. Stanowi to źródło wielu późniejszych błędów i trudności w zrozumieniu zasad pisania i bilansowania równań reakcji.

Nietrudno jednak uzmysłowić to uczniom na przykładzie choćby kilku znanych im już związków chemicznych i reakcji. I tak, stwierdzamy, że gdy magnez reaguje z tlenem, produktem jest tlenek magnezu o wzorze MgO , gdyż dowiedzono empirycznie, iż właśnie taki wzór odzwierciedla skład pierwiastkowy tej substancji. Również eksperyment dowodzi, że glin w analogicznej reakcji daje tlenek Al_2O_3 . Natomiast całkowicie chybiona, jako niezgodna z faktami, byłaby próba stworzenia rzekomych wzorów tych tlenków jako „ MgO_2 ” lub „ AlO_2 ” wyłącznie przez mechaniczną „syntezę” na papierze symboli Mg lub Al i cząsteczek O_2 , bez żadnego posiłkowania się wiedzą. Oczywiście w zadaniach trudniejszych uczniowie często muszą wykazywać się znacznie obszerniejszymi wiadomościami na temat tego, kiedy i jakie substraty mogą ze sobą reagować oraz samemu przewidywać, jakie produkty z nich powstaną.

Konieczność należy też zaznaczyć, że spotykane nieraz pozorne „sumy” wzorów substratów we wzorze produktu, jak np. w przypadku reakcji tworzenia CO_2 , nie są przejawem żadnej reguły. Można tu powołać się na przykłady pierwiastków o zmiennej wartościowości, tworzących różne tlenki. Substancje wyjściowe są wówczas identyczne (pierwiastek i tlen), ale wzory utworzonych tlenków są inne. Np. realne przemiany opisuje równanie:



jak i równanie:



Oba te równania są poprawne, a uczniowie widzą na tym przykładzie, że różne wzory sumaryczne produktów nie mogą wynikać z mechanicznego algebraicznego przekształcania wzorów tych samych substratów i vice versa. Wynikają one z warunków prowadzenia procesu i muszą być znane z doświadczenia.

2) Tym, co bilansujemy w równaniu reakcji chemicznej nie są liczby drobin reagentów, ale liczby atomów każdego z pierwiastków wchodzących w skład tych drobin. I tak jak w matematyce wynik poszczególnych działań po jednej stronie znaku równości musi być równy wynikowi działań po drugiej stronie, tak też:

Dla każdego pierwiastka łączna liczba atomów tego pierwiastka po lewej stronie symbolu strzałki musi być taka sama jak liczba atomów tego samego pierwiastka po prawej stronie.

Obok schematu równania reakcji chemicznej:

Substraty → Produkty

przywołajmy najistotniejsze symboliczne skojarzenie z równaniem matematycznym:

$$L = P$$

czyli „Lewa strona równa się prawej”. W tym momencie uczniowie powinni zapamiętać, że to nie liczby całych drobin muszą być sobie równe, lecz liczby atomów każdego z pierwiastków z osobna. Na poziomie wczesnoszkolnym zazwyczaj mówi się w tym kontekście, że cząsteczki powstają z atomów i rozpadają się na atomy, ilustrując odpowiednio dobranymi przykładami. Istotą przemiany chemicznej są zmiany wzajemnych kombinacji atomów w zbiorach substratów i produktów. Strzałka w równaniu reakcji chemicznej odgrywa rolę znaku równości właśnie w powyższym sensie atomowym dla każdego z pierwiastków, dodatkowo informując o kierunku przebiegu reakcji.

Działą tu prawo zachowania materii: po drodze nie ginie, a atomy jednego pierwiastka nie zmieniają się podczas reakcji chemicznej w atomy innego pierwiastka. Warto wspomnieć uczniom, że termin reakcje jądrowe, o którym z pewnością już słyszeli, wiąże się z przemianami obejmującymi jądra atomowe i przekształceń tych nie zaliczamy do reakcji chemicznych. W reakcjach chemicznych prawo zachowania materii można jednocześnie wyrazić w równoważnej formie prawa zachowania masy:

łączna masa substratów = łączna masa produktów

W przypadku reakcji z udziałem jonów spełnione musi być także prawo zachowania ładunku elektrycznego:

**wypadkowy
ładunek substratów = wypadkowy
ładunek produktów**

Poprawnie zbilansowane (uzgodnione) równanie reakcji chemicznej odzwierciedla prawa zachowania masy i ładunku. Stąd właśnie posługujemy się współczynnikami stechiometrycznymi, które mówią nam, ile porcji każdego z substratów i każdego z produktów, w postaci atomów, cząsteczek lub jonów o konkretnym składzie pierwiastkowym, bierze udział w reakcji.

Konieczność zachowania liczby atomów danego pierwiastka da się łatwo zilustrować uczniom posługując się pojęciem zbiorów. Zbiory atomów danego pierwiastka to podzbiory w zbiorze wszystkich atomów w substratach reakcji i jednocześnie w produktach. Liczba elementów całego zbioru i każdego podzbioru pozostaje stała, gdyż atomy nie tworzą się, ani nie znikają, a jedynie zmieniają wzajemne połączenia. W makroskopowej analogii połączenie się tancerzy w większe tańczące grupy nie zmienia początkowej liczby tańczących, podobnie jak np. rozdzielenie się tańczących par.

Tak więc odwołanie się do pojęć równań i zbiorów, znanych z lekcji matematyki, oraz fizykochemicznych praw zachowania masy i ładunku, powinno ułatwić stworzenie pomostu między wiedzą i umiejętnościami matematycznymi, a nabywaną właśnie nową wiedzą i umiejętnościami chemicznymi.

Uwagi ogólne

W przypadkach równań reakcji zawierających błędy w zapisie wzorów substancji ich jednoznaczne wykrycie jest możliwe w przypadku otrzymania wyniku negatywnego, gdyż wówczas dla żadnego zestawu współczynników nie istnieje możliwość spełnienia prawa zachowania masy (i prawa zachowania ładunku w przypadku jonów). Inna sytuacja występuje natomiast, gdy błąd w zapisie formalnie nie wyklucza uzgodnienia równania reakcji z takim nowo wprowadzonym wzorem.

Typowy przykład to synteza wody z pierwiastków: jeśli uczeń niepoprawnie zapisze wzór wody jako H_2O_2 , to jednak otrzyma proces chemiczny nadal możliwy do zbilansowania. Z jednej strony zatem popełnia duży błąd nieznamośności wzoru tlenu wodoru albo też, błędnie rozumując, składa ten wzór mechanicznie ze wzorów $\text{H}_2 + \text{O}_2$, ale z drugiej strony może poprawnie zbilansować równanie tworzenia nadtlenu wodoru z pierwiastków.

Metoda algebraiczna, jako metoda ściśle matematyczna daje bowiem rozwiązania, o ile dane wyjściowe na to pozwalają, tj. gdy pomiędzy składem pierwiastkowym reagentów zaistnieją określone relacje liczbowe, nawet w przypadku fikcyjnego chemicznego równania. Dopiero wiedza chemiczna oparta na wynikach eksperymentalnych pozwala zweryfikować możliwość przebiegu reakcji i ewentualnie potwierdzić prawidłowość założeń.

Mimo iż bilansowalne matematycznie a jednocześnie nieprawidłowo zapisane układy reagentów są nie do wykrycia metodą algebraiczną, to jednak możliwość znalezienia niepoprawności we wszystkich przypadkach prowadzących do układów równań sprzecznych jest warta stosowania tej metody. Szczególnie przy bardziej skomplikowanych reakcjach szukanie przez ucznia błędu na chybił-trafił może być żmudne, natomiast metoda algebraiczna daje duże szanse na jednoznaczny wynik.

Ważną kwestią, na którą zwrócił uwagę Ufnalski [3], jest wstępna analiza zadanego do zbilansowania równania reakcji chemicznej pod kątem relacji między liczbą niewiadomych współczynników a liczbą ułożonych równań

bilansu atomów. Liczba niewiadomych jest równa liczbie reagentów, natomiast liczba równań wynika ze składu tych reagentów. Zbyt mała liczba równań, niepozwalająca na otrzymanie jednoznacznego chemicznego bilansu jest wskazówką, że być może należy uwzględnić informacje o chemizmie danej reakcji, pochodzące z doświadczenia, np. wspomnianą wcześniej możliwość reakcji równoległych, jak też trzeba uważnie przyjrzeć się wzorom reagentów, czy nie pominęliśmy jakiejś empirycznej relacji stechiometrycznej, która nakłada dodatkowy warunek na rozwiązanie czysto algebraiczne.

Podkreślimy, że chociaż zastosowanie metody algebraicznej może czasem stworzyć pułapki, to z punktu widzenia dydaktyki nauk przyrodniczych przykłady tego typu, umiejętnie przedstawione uczniom, obrazują raczej to, jak wzajemnie powiązane matematyczna ścisłość oraz teoretyczna i empiryczna wiedza chemiczna wychodzą ostatecznie zwycięsko z prób rozwiązania konkretnych zadań. Mechaniczne posłużenie się algorytmem obliczeniowym w odniesieniu do problemu chemicznego z pewnością nie jest jeszcze chemią, ale nie jest nią również zbiór wyuczonych faktów bez solidnej matematycznej podstawy i wyrobionej umiejętności poszukiwania fizycznej interpretacji otrzymanego wyniku [3].

Zarzut, iż metoda algebraiczna eksponuje zbyt mocno stronę matematyczną bilansowania równań reakcji chemicznych można zrównoważyć ilustracją jej niewątpliwych zalet w tych sytuacjach, gdy standardowe metody nie dają pełnego obrazu rozwiązywanego zadania. Okazuje się ona bowiem cennym narzędziem, które wprowadzić nie musi być stosowane często, tym niemniej warto je poznać i umieć się nim posługiwać. Szczególnie sprawdza się przy wykrywaniu niektórych typów błędów oraz rozwiązań, które w przypadku innych metod mogą zostać przeoczone [3, 6].

Podsumowanie

Analizując metodę algebraiczną można zauważyć, że istota jej założeń jest ściśle związana z podstawowym pra-



wem obowiązującym w procesach chemicznych tj. prawem zachowania materii. Zalety metody algebraicznej, takie jak jej uniwersalność w stosowaniu do różnych typów reakcji chemicznych, możliwość szybkiej oceny poprawności zapisu równania reakcji, a także stymulacja rozwoju myślenia chemicznego w połączeniu z matematyką stanowią przesłankę do częstszego wprowadzenia jej na lekcjach chemii, a być może także na lekcjach matematyki jako ilustracji ważnego, praktycznego zastosowania układów równań.

Próby bilansowania równań reakcji metodą algebraiczną wykazały, że procedura rozwiązywania układu równań jest najprostsza przy wstępnej znajomości wartości liczbowych jak największej liczby niewiadomych. Stąd wartość jednego z szukanych współczynników stechiometrycznych można przyjąć za równy jedności oraz uwzględnić występujące ewentualnie jednoznaczne relacje stechiometryczne oraz dokonać metodą intuicyjną wstępnego bilansu atomów pierwiastków występujących tylko w jednym substracie i produkcie. Pozwala to ograniczyć liczbę równań i w konsekwencji zmniejszyć trudność rozwiązywania układu tych równań [5-7]. Jednocześnie należy pamiętać, że ostatecznie to wiedza chemiczna jest niezbędna w celu pełnej weryfikacji wyników [3]. Można to porównać do dobrej praktyki wykonywania sprawdzenia równań i ich układów rozwiązywanych na lekcjach matematyki.

Zauważmy przy tym pewien paradoks. Pozostaje niestety faktem, że program nauczania matematyki nie jest wystarczająco skorelowany z potrzebami nauczania chemii. Jednocześnie wybór typowo chemicznej metody bilansowania jest zazwyczaj wystarczająco skutecznym postępowaniem, tym bardziej że jest uzasadniony tradycją dydaktyczną przedmiotu oraz naturalną praktyką odwoływania się na lekcji chemii przede wszystkim do wiedzy chemicznej. Metoda algebraiczna nie jest zatem powszechna i w polskiej dydaktyce sprawia raczej wrażenie pewnej ciekawostki, a nie równouprawnionej metody. Jak dobrze wiemy, na maturze z chemii preferowane są rozwiązania oparte na stopniach utlenienia i reakcjach połówkowych, tymczasem właśnie metoda algebraiczna bezproblemowo radzi sobie z większością tego typu zadań. Stąd nasuwa się pytanie o najwłaściwsze miejsce dla metody algebraicznej w toku edukacji chemicznej oraz obszar jej szczególnej przydatności, w którym jej zalety byłyby najlepiej wykorzystane, tak aby mogła stać się świadomie używanym narzędziem w arsenale ucznia i nauczyciela. Zachęcamy Czytelników do dyskusji, uwag i propozycji na temat realnych perspektyw dla metody algebraicznej w programie

nauczania chemii, metodyki jej wprowadzania oraz optymalnego spożytkowania jej dydaktycznego potencjału.

Ze swojej strony chcielibyśmy jeszcze podkreślić następującą ważną kwestię dydaktyczną. W typowych sytuacjach edukacyjnych osoba mająca zbilansować zadaną reakcję najczęściej milcząco zakłada, że zadanie ma tylko jedno rozwiązanie, tzn. że nie występują zsumowane reakcje równoległe. Jeśli autor zadania lub nauczyciel, prezentujący jakąś ciekawą, bardziej złożoną reakcję, sam tego nie sprawdził lub nie poinformował o dopuszczalności takiego założenia, to ktoś dokonujący bilansu metodami innymi niż algebraiczna, jak też oceniający wynik bilansu, w istocie nie ma pewności, czy poprawnie uzgodnione równanie reakcji będzie jedynym rozwiązaniem. Zatem pożądane byłoby rozpoczęcie bilansowania reakcji wcześniej nieznanego lub proponowanej na potrzeby zadania szkolnego od analizy problemu metodą algebraiczną, która pozwala odpowiedzieć na powyższe pytanie i jednocześnie otrzymać końcowe rozwiązanie/rozwiązania [3, 6].

Sądzymy, iż jednym z wniosków płynących z zaprezentowanych przykładów powinno być ponowne uświadomienie sobie odpowiedzialności, jaka spoczywa na osobach układających zadania na sprawdziany, egzaminy i olimpiady oraz oceniających uczniowskie rozwiązania, tak aby uniknąć zadań niesprawdzonych, gdzie można wpaść w pułapkę, przed którą wcześniej się przestrzega. Widzimy bowiem, iż nawet w oficjalnych, recenzowanych podręcznikach, zbiorach zadań i innych materiałach pojawiają się do zbilansowania równania reakcji traktowane domyślnie jako posiadające jedno rozwiązanie, dla których istnieje jednak wiele poprawnych wariantów bilansu.

Dr Mariusz Łukaszcwski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

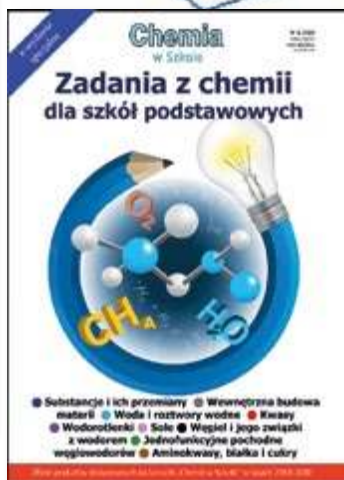
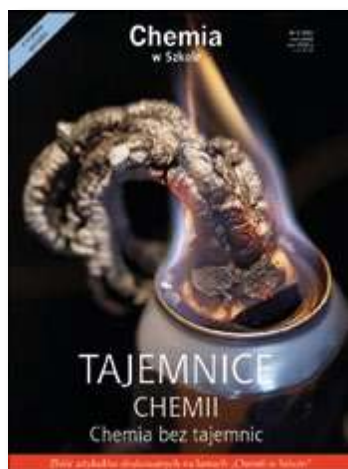
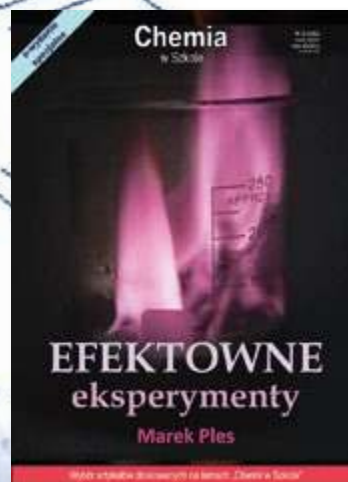
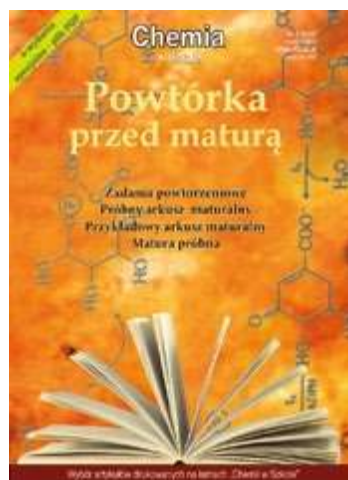
- [1] Langner M., *Reakcje utleniania i redukcji w nauczaniu chemii*, WSiP, Warszawa, 1982
- [2] Langner M., *Arytmetyczna metoda rozwiązywania równań chemicznych*, Chemia w Szkole, 1982, 28 (4), 202-204.
- [3] Ufnalski W., *Pułapki arytmetycznej metody bilansowania równań reakcji chemicznych*, Chemia w Szkole, 1983, 29 (4), 197-200.
- [4] *Obliczenia z chemii ogólnej - Praca zbiorowa*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2015, s. 93-94.
- [5] Mizerski W., *Równania reakcji chemicznych*, dostępne online: <http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/RownaniaReakcjiChemicznych3.html>
- [6] Pluciński T., *Uwagi o chemikach i równaniach reakcji chemicznych*, dostępne online: <http://www.tomek.strony.ug.edu.pl/rowna.htm> oraz: <http://www.tomek.strony.ug.edu.pl/rownaniafragmenty.htm>
- [7] Łukaszcwski M., Paleska I., *Bilansowanie równań reakcji a wybór metody rachunkowej*, Chemia w Szkole, 2022, 334(5), 36-45.
- [8] Pazdro K. M., Rola-Noworyta A., *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.
- [9] Rozwiązanie układów równań liniowych, dostępne online: <https://matrixcalc.org/pl/slu.html>
- [10] Portage Learning, dostępne online: https://nursingabc.com/upload/images/Help_file_picture/Redox_1.pdf

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Amoniak i sole amonowe w praktyce szkolnej
- Furfural w badaniu zabytkowych ksiąg
- Reakcje redoks

Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF

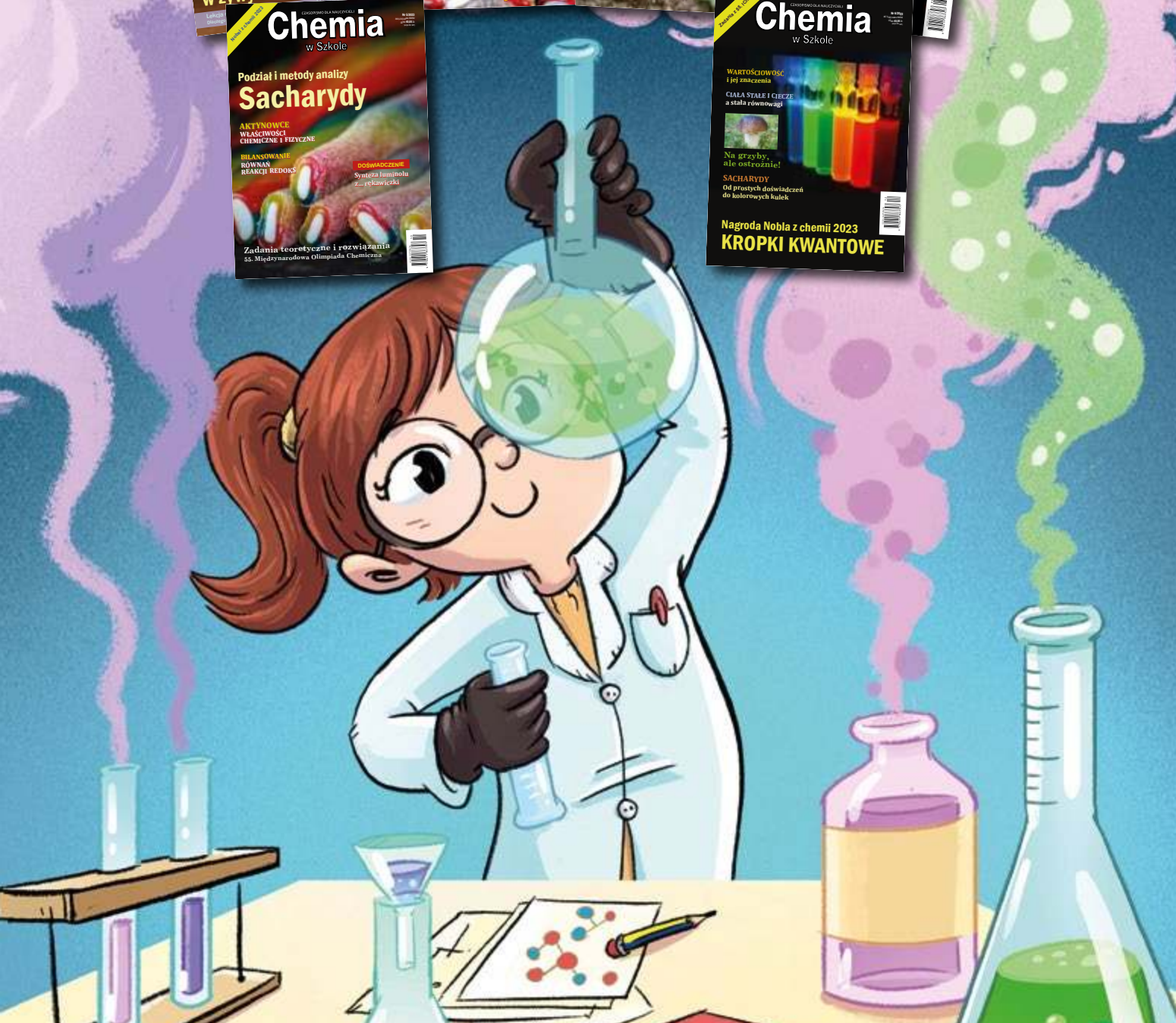


Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl/f94e7ee96e

Rocznik 2023 z rabatem 50%

Oferta ważna do wyczerpania zapasów



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

eprasa.pl f94e7ee96e