

Lód
jako rozpalka

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 3
maj/czerwiec 2025
376 (LXVI) indeks 354562
CENA 50,00 Zł
(w tym 8% VAT)

Monakolina K

mała cząsteczka
w walce z cholesterolem

Termodynamiczne aspekty
reakcji redoks
w roztworach wodnych

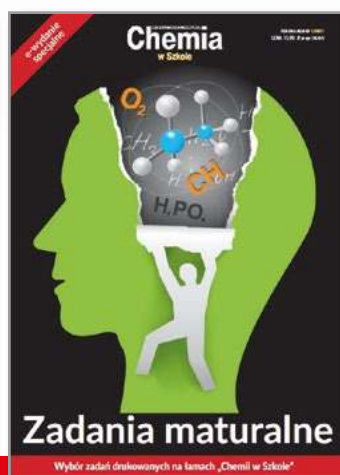
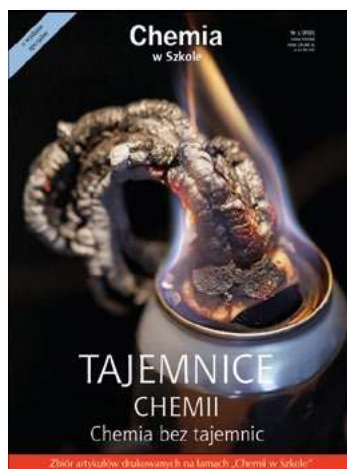
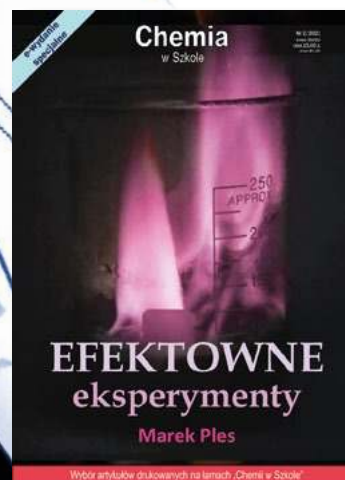
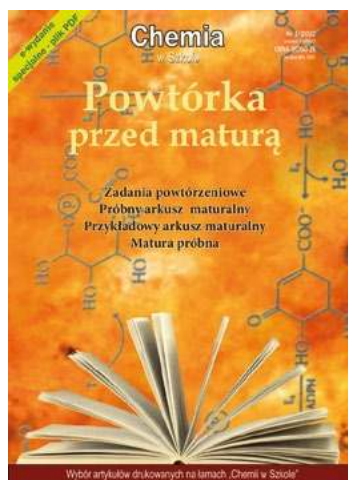
Obliczanie wartości pH
w przebiegu miareczkowania
alkacymetrycznego

Zadania teoretyczne
Zadania laboratoryjne
z 71. Krajowej
Olimpiady Chemicznej



Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



Cena
od 10 zł
za PDF

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

eprasa.pl fd2095a74f



Szanowni Państwo!

Zapewne nam wszystkim, chemikom z wykształcenia lub przynajmniej z zamiłowania, zdarzyło się wiele razy usłyszeć wypowiedziane z głębokim przekonaniem słowa o kolejnym mniej lub bardziej cudownym preparacie, iż jest bezpieczny, bo przecież to środek „ziołowy, czyli naturalny, a nie sztuczny – chemiczny”. Ignoruje się w ten sposób nawet tak oczywisty fakt, że przyroda dostarcza nam całkiem sporo „znakomitych” ziołowych trucizn, o czym jednak warto pamiętać na równi ze znanym stwierdzeniem Paracelsusa – *Cóż jest trucizną? Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną. Tylko dawka czyni, że dana substancja jest trucizną*. W konsekwencji do rzadkości nie należą przypadki zażywania kilku leków, np. przeciwbólowych, o różnych handlowych nazwach, ale tym samym czynnym składniku, co niekiedy kończy się tragicznie. Inny znany przykład takiej sytuacji z niedawnej przeszłości dotyczy naturalnej statyny – monakoliny K – niektórzy beztrosko pacjenci usiłowali wspomóc nią działanie syntetycznych, przepisywanych na receptę statyn, co czasem kończyło się poważnymi konsekwencjami zdrowotnymi. O tej klasie związków, które zrewolucjonizowały w ostatnich dekadach leczenie hiperlipidemii, ze szczególnym uwzględnieniem wspomnianej wyżej monakoliny K, pisze w niniejszym numerze Pani dr Joanna Kurek.

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna” godny polecenia jest obszerny artykuł poświęcony termodynamicznej charakterystyce reakcji chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji redoks. Autorzy tego opracowania – Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pan mgr Leonard Nowakowski zwracają szczególną uwagę na właściwą interpretację nierzadko wyuczanych jedynie na pamięć funkcji i relacji termodynamicznych. Z kolei Pan dr Paweł Piszcz podejmuje w swoim opracowaniu problematykę równowag kwasowo-zasadowych, przedstawiając jedno z potencjalnych zagadnień maturalnych – porównawczy opis sposobu obliczania zmian pH w trakcie miareczkowania mocnego i słabego kwasu mocną zasadą. Niejako na deser nasz wierny Autor, Pan mgr Marek Ples, opisuje jak za pomocą lodu wywołać... fajerwerki i niezwłocznie wyjaśnia mechanizm tego efektownego zjawiska.

W tym numerze znajdują Państwo również komplet zadań z III etapu 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej, których elementy mogą zainspirować Państwa do wykorzystania na lekcjach chemii lub zajęciach pozaszkolnych. Pamiętajmy zarazem, iż z grona laureatów tych zawodów wywodzi się nasza reprezentacja, która w lipcu zmierzy się z konkurencją z ponad 90 krajów w walce o medale 67. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Dubaju – trzymajmy kciuki za powodzenie naszych zawodników!

W imieniu Redakcji życzę Państwu dobrego wakacyjnego wypoczynku!



Udanych wakacji!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Rozweselający gaz antydepresyjny • Chemia molekularnego komputera kwantowego
- Witamina B₁₂, karbeny i katalizatory • O pochodzeniu wody na Ziemi

6 Mała cząsteczka w walce z cholesterolem – czym jest monakolina K? • Joanna Kurek

Monakolina K obecnie jest najsilniejszym znanym suplementem diety – naturalną statyną, która jest w stanie obniżyć poziom cholesterolu całkowitego o nawet 15-25% w czasie 6 tygodni.



Metodyka i praktyka szkolna

13 Termodynamiczne aspekty reakcji redoks w roztworach wodnych

- Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

Termodynamika pozwala przewidzieć, czy w aktualnych warunkach – oraz ewentualnie w jakich innych – dany proces mógłby zajść spontanicznie: jako dozwolony z punktu widzenia zasady zachowania energii (I zasada termodynamiki) i zarazem zgodny z tendencją do wzrostu łącznej entropii układu i jego otoczenia (II zasada termodynamiki).

40 Obliczanie wartości pH w przebiegu miareczkowania alkacymetrycznego • Paweł Piszcz

Miareczkowanie polega na tym, że do roztworu zawierającego oznaczoną substancję (analit) wprowadza się za pomocą biurety, małymi porcjami (miarkami), roztwór o dokładnie znanym stężeniu, czyli tzw. roztwór mianowany (titrant).

48 Lód jako rozpałka – fajerwerki zapalane lodem • Marek Ples

Pomysł wzniecenia ognia przy użyciu lodu może wydawać się sprzeczny z intuicją i zdrowym rozsądkiem. Woda jednoznacznie kojarzy się z gaszeniem płomienia, chłodzeniem.



Olimpiady i konkursy

22 71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap III. Zadania teoretyczne •

Komitety Główny Olimpiady Chemicznej

34 71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap III. Zadanie laboratoryjne

- Komitety Główny Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

CENA 50,00 zł
(w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Adobe Stock

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

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

Rozweselający gaz antydepresyjny

Tlenki azotu sprawiły nam już niejedną niespodziankę. Chociaż nic (na razie) nie wiadomo o pozytywnym działaniu ewidentnie toksycznego ditlenku NO_2 , to odkrycie wielokierunkowego działania tlenku NO w żywych organizmach jako niezbędnego dla działania układu krwionośnego, nerwowego, immunologicznego i trawiennego, o czym kilkakrotnie pisaliśmy na naszych łamach, stanowiło ogromny przełom w dziedzinie chemii bionieorganicznej. Z kolei podtlenek azotu (tlenek diazotu) N_2O znany był dotychczas jako tzw. gaz rozweselający, stosowany w anestezjologii przy zabiegach chirurgicznych i dentystycznych. Mechanizm takiego działania N_2O polega na blokowaniu receptorów NMDA – białek mózgowych, odpowiedzialnych za odczuwanie bólu i komunikację między neuronami.

Od kilku lat wiadomo także, że N_2O może pomagać osobom z depresją, odporną na tradycyjnie stosowane leki psychotropowe [1], ale mechanizm jego działania pozostawał nieznan. Najnowsze badania przeprowadzone na Uniwersytecie w Pensylwanii [2, 3] i opublikowane w *Nature Communications* [4] potwierdzają, że podtlenek azotu może być silnie i natychmiastowo działającym lekiem antydepresyjnym w sytuacji, gdy zawodzą inne metody lecznicze oraz dowodzą, że odpowiedzialny za to jest zupełnie nowy mechanizm działania N_2O na układ nerwowy. Badania przeprowadzono co prawda na nieszczęsnych (jak zwykle) myszach, ale wyniki są obiecujące. Starając się nie myśleć o smutnym losie myszy, sprecyzujemy tylko, że myszy najpierw zestresowano, a następnie zmuszono do wdychania podtlenku azotu za pomocą specjalnych założonych im masek... Ku zaskoczeniu badaczy, myszy zamiast poczuć się uspokojone (jak *homo sapiens* u dentysty) nabrały wigoru i wzrosło ich poczucie odczuwania przyjemności, o czym miała świadczyć zwiększona chęć picia słodkiej wody...

Takie działanie N_2O zostało wyjaśnione poprzez jego specyficzne oddziaływanie z neuronami w strukturze mózgu, odgrywającej kluczową rolę w regulacji emocji i zachowania, a polegające na blokowaniu kanałów potasowych, bowiem zahamowanie wpływu jonów potasu



utrzymuje neurony w stanie aktywności. Co więcej, takie potencjalnie antydepresyjne działanie podtlenku azotu utrzymuje się dłużej niż jego krótkotrwałe anestetyczne działanie i utrzymuje się przez co najmniej kilka godzin. Jest tylko jedno zastrzeżenie – jest to jeden z tych eksperymentów, których absolutnie nie można przeprowadzać samodzielnie, a jedynie pod nadzorem personelu medycznego.

- [1] <https://medicine.washu.edu/news/laughing-gas-relieves-symptoms-in-people-with-treatment-resistant-depression/>
- [2] 180-letni lek do walki z depresją. Chodzi o „gaz rozweselający” – GeekWeek w INTERIA.PL
- [3] <https://www.pennmedicine.org/news/news-releases/2025/april/could-laughing-gas-be-used-for-depression-treatment>
- [4] <https://www.nature.com/articles/s41467-025-57951-y>

Chemia molekularnego komputera kwantowego

Jak wiadomo, skonstruowanie komputera kwantowego – urządzenia odwołującego się do zasad mechaniki kwantowej w przetwarzaniu informacji, wykorzystującego kubity jako jednostki informacji, ma szansę stać rewolucyjnym przełomem w technologii obliczeniowej, umożliwiając znacznie szybsze obliczenia w modelowaniu molekularnym czy kryptografii [1]. Projekty rozwijające tę technologię realizowane są również w naszym kraju. Trzeba przy tym wskazać, że miniaturyzacja i zarazem satysfakcjonująca wydajność opartych na krzemowych półprzewodnikach układów scalonych mają swoje granice, które są bliskie osiągnięcia. Powstała więc koncepcja molekularnego komputera kwan-



towego, której podstawą są cząsteczki zdolne do przewodzenia prądu przy minimalnych stratach energii. W tej dziedzinie badania prowadzone są także w wielu ośrodkach, a wynik jednego z nich został właśnie opublikowany w prestiżowym czasopiśmie *Journal of American Chemical Society* [2]. Autorzy tej pracy opisują najlepiej, ich zdaniem, przewodzącą makrocząsteczkę organiczną o strukturze donorowo-akceptorowej – swoisty przewód molekularny o regulowanych właściwościach.

Należy zwrócić uwagę, że elektronowe przewodnictwo molekuł zasadniczo maleje wykładniczo ze wzrostem ich rozmiarów, a opisana w pracy cząsteczka ma przewodzić prąd na długości 20 nanometrów praktycznie bez żadnych strat. Takie nadzwyczajne przewodnictwo ma być wynikiem szczególnego oddziaływania spinów elektronowych na końcach tej molekuły. Cząsteczka ta wykazuje zarazem stabilność, w tym odporność na oddziaływanie ze składnikami powietrza. Jeśli zostanie to potwierdzone, otworzy to możliwość wykorzystania takich makromolekularnych układów do budowy zminiaturyzowanych urządzeń elektronicznych, w tym – molekularnych komputerów kwantowych, w których system molekularny oparty na przewodzącej cząsteczce będzie pełnił rolę kubitów. Czytelnikom zainteresowanym strukturą takiej makromolekuły polecamy lekturę oryginalnego artykułu [2].

- [1] <https://nafalainauki.pl/komputer-quantowy/>
- [2] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.4c18150>

Witamina B₁, karbeny i katalizatory

Metabolizm witamin w naszych organizmach nie jest jeszcze w pełni poznany. Prawie 70 lat trzeba było czekać [1, 2] na potwierdzenie wysuniętej w 1958 r. przez Ronalda Breslowa hipotezy o tym, że witamina B₁ (tiamina) ulega w naszych organizmach przekształceniu w związek o strukturze karbenu, umożliwiając jej wpływ na katalityczną aktywność ważnych enzymów komórkowych. Przypomnijmy, że karbeny to grupa związków o ogólnym wzorze R-C-R' lub R=C:, gdzie „:” oznacza wolną parę elektronową, a R jest podstawnikiem, w szczególnym przypadku – atomem wodoru (zatem najprostszym karbenem jest reaktywny metylen :CH₂, do tej grupy formalnie należy również tlenek węgla CO).

Związki karbenowe są na ogół bardzo reaktywne i dlatego zasadniczym źródłem wątpliwości co do słuszności hipotezy Breslowa była ich niestabilność w środowisku wodnym. Nie zmieniły tego różne pośrednie dowody na możliwość istnienia stabilnych połączeń tego typu i dopiero ostatnio, w pracy opublikowanej w *Science Advances* [4], opisana

została synteza i pełna spektroskopowa (NMR) oraz krystalograficzna charakterystyka karbenu powstającego w środowisku wodnym i wyizolowanego z niego w postaci trwałej substancji, pozostającej w niezmiennym stanie przez przynajmniej 6 miesięcy. Jest to w istocie pierwszy przypadek bezpośredniej obserwacji stabilnego karbenu w takim otoczeniu chemicznym. Metodyka postępowania polegała na „owinięciu” centrum karbenowego swoistym „pancerzem” – ugrupowaniem chroniącym je przed oddziaływaniem z cząsteczkami wody i innych związków chemicznych.

Jak to często zdarza się w nauce, badacze początkowo nie zamierzali odnosić się do hipotezy Breslowa, lecz badając właściwości pewnej grupy związków karbenowych, stworzyli połączenie, którego trwałość okazała się przy okazji kluczowa dla jej potwierdzenia. Główny cel tych badań miał bowiem bardzo praktyczne znaczenie – karbeny są często stosowane jako swoiste ligandy w kompleksach metali o działaniu katalitycznym w produkcji farmaceutyków, paliw i innych istotnych materiałów, z użyciem zwykle drogich i toksycznych, szkodliwych dla środowiska rozpuszczalników organicznych. Uzyskanie trwałych w środowisku wodnym związków karbenowych o analogicznym katalitycznym działaniu mogłoby pozwolić na zastosowanie taniej i nietoksycznej wody jako czystego i bezpiecznego rozpuszczalnika. Ogólne znaczenie ostatniego odkrycia polega więc na odkryciu drogi do syntezy stabilnych w środowisku wodnym karbenów o różnych możliwych zastosowaniach.

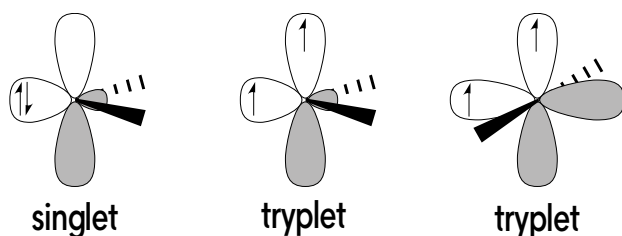
[1] <https://hub.pl/nauka/news-przelom-po-70-latach-badan-naukowcom-udalo-sie-niemozliwe,nld,7963886#ref>

[2] <https://news.ucr.edu/articles/2025/04/21/scientists-finally-confirm-vitamin-b1-hypothesis-1958>

[3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbene>

[4] <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.adr9681>

Typy karbenów



Źródło: <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbene>

O pochodzeniu wody na Ziemi

Warto znać pochodzenie wody, bez której na Ziemi nie powstałoby znane nam życie organiczne. Jedną z głównych teorii głosi, że źródłem wody, która pokrywa znaczną część kuli ziemskiej, były następujące w ciągu jej pierwszych ok. 100 milionów lat uderzenia meteorytów, stanowiących źródło niezbędnej do jej syntezy wodoru. Przeprowadzone na Uniwersytecie w Oksfordzie najnowsze badania meteorytu enstatynowego, o składzie zbliżonym do składu Ziemi sprzed 4,55 miliarda lat, nakazują jednak zrewidować ten pogląd. Okazało się bowiem, że wewnątrz struktury tego meteorytu, wolnej od pęknięć i innego rodzaju nieszczelności, ukryte były istotne ilości siarkowodoru, a zatem – źródła wodoru, który zatem mógł być obecny w tej postaci na naszej planecie praktycznie od początków jej istnienia.

Trzeba podkreślić, że badania, przeprowadzone za pomocą synchrotronu, były zorientowane na poszukiwania połączeń siarki ze słusznym, jak się okazało, założeniem, iż może ona występować w postaci trwałych połączeń z wodorem. Skoro zatem Ziemia zbudowana jest z materiału zbliżonego do chondrytów enstatytowych, można sądzić, że zawierała ona istotne ilości własnego wodoru, niezależnie od ewentualnie dodatkowych jego ilości, dostarczonych przez asteroidy w wyniku zderzeń, prawdopodobnych jednak dopiero wtedy, gdy Ziemia osiągnęła już dostatecznie duży rozmiar. Zatem powstanie życia Ziemia być może zawdzięcza w dużym stopniu samej sobie...

[1] Skąd na Ziemi jest woda? Nowe dowody podważają teorię – GeekWeek w INTERIA.PL

[2] The source of hydrogen in earth's building blocks – ScienceDirect



Oprac. Marek Orlik, Fot. Adobe Stock

Mała cząsteczka w walce z cholesterolem – czym jest monakolina K?

Joanna Kurek

1. Dyslipidemia a statyny

Współcześnie znanych i rozpoznanych jest wiele chorób określanych mianem „cywilizacyjnych”. Zaliczane są do nich m. in. choroby układu sercowo-naczyniowego, stanowiące główną przyczynę przedwczesnych zgonów na świecie. Ich najczęstszą przyczyną jest wynikający z zaburzeń w metabolizmie lipidów ich nieprawidłowy poziom we krwi, czyli dyslipidemia, wywołwana przez wiele różnych uwarunkowań. Należą do nich efekty środowiskowe, genetyczne albo też występowanie innych chorób w organizmie mających wpływ na gospodarkę lipidową, takich jak schorzenia nerek, wątroby czy też natury endokrynologicznej. Metabolizm lipidów, w tym cholesterolu, może ulec zaburzeniu także w wyniku przyjmowania leków, np. kortykosteroidów.

W ostatnich dziesięcioleciach znaczną uwagę przykładą się do profilaktyki, zwłaszcza u osób szczególnie narażonych na dyslipidemię, polegającej na regularnym określaniu nie tylko całkowitego poziomu cholesterolu, ale przede wszystkim na wyznaczaniu poziomu poszczególnych frakcji lipidów, określanych jako: LDL (*Low Density Lipoproteins* – lipoproteiny o małej gęstości), HDL (*High Density Lipoproteins* – lipoproteiny o wysokiej gęstości) oraz VLDL (*Very Low Density Lipoproteins* – lipoproteiny o bardzo małej gęstości). Zagrożenie dla zdrowia stanowi zbyt wysoki poziom LDL i VLDL oraz zbyt niski poziom HDL. Znaczenie diagnostyczne ma również poziom triglicerydów (trójglicerydów, TG), który nie powinien przekraczać określonej wartości.

W miarę rozwoju metod diagnostycznych określano kolejne optymalne i niekorzystne dla zdrowia poziomy różnych jej składników. W szczególności wyznaczono następujące kryteria i typy zaburzeń gospodarki lipidowej:

- **hipercholesterolemia** – jeśli stężenie LDL jest większe lub równe 115 mg/dl (≥ 3 mmol/l), a całkowite stężenie cholesterolu (TC) jest większe lub równe 190 mg/dl (≥ 5 mmol/l),
- **dyslipidemia aterogenna** (polegająca na jednoczesnym występowaniu trzech typów zaburzeń parametrów lipidowych krwi) – cechuje się podwyższonym stężeniem trójglicerydów TG) większym lub równym 150 mg/dl (1,7 mmol/l), zbyt niskim stężeniem HDL (< 40 mg/dl [1,0 mmol/l] u mężczyzn i < 45 mg/dl [1,2 mmol/l] u kobiet) oraz obecnością nieprawidłowych cząstek VLDL. Stężenie LDL może być w tym przypadku prawidłowe lub podwyższone, co określa się jako dyslipidemię mieszaną,
- **hipertriglicerydemia** – gdy stężenie TG przekracza 150 mg/dl ($\geq 1,7$ mmol/l).

W przypadku dyslipidemii i wynikających z niej chorób układu sercowo-naczyniowego jako czynniki regulujące poziom cholesterolu zalecana jest przede wszystkim zmiana stylu życia oparta na zwiększonej aktywności fizycznej i modyfikacji diety w kierunku produktów o zmniejszonej zawartości tłuszczu, w miarę możliwości naturalnego pochodzenia, nie wysoko przetworzonych.



Rys. 1. Piramida modyfikacji lipidogramu.

Zalecane jest także wzbogacenie diety w fitosterole i fytostanole – związki roślinne o strukturze zbliżonej do cholesterolu. Jeśli zabiegi te nie przynoszą pożądanych skutków, wprowadzane jest leczenie farmakologiczne, obecnie głównie za pomocą syntetycznych statyn, które regulują proporcje między poszczególnymi frakcjami lipoprotein. Istnieją jednak także naturalne statyny o analogicznym działaniu, otrzymywane z produktów pochodzenia naturalnego – monakoliny. Na Rys. 1 zestawione są poszczególne, opisane wyżej działania.

Na czym polega szczególne działanie statyn, w tym – monakolin oraz w jaki sposób zostały otrzymane, opisano w poniższym opracowaniu.

2. Nieco historii, czyli jak odkryto statyny

Kluczową rolę w metabolicznym szlaku syntezy cholesterolu w wątrobie pełni enzym reduktaza HMG-CoA, który został odkryty w 1959 roku w Instytucie Biologii Molekularnej Komórki i Genetyki Towarzystwa Maxa Plancka. Zasada działania statyn polega na inhibitowaniu tego enzymu.

Historia statyn jako związków pomocnych w walce z nieprawidłowym metabolizmem lipidów rozpoczęła się w 1973 roku, kiedy grupa uczonych wyodrębniła z grzybów *Penicillium citrinum* nowy związek, oznaczony jako ML-236B, o wzorze sumarycznym $C_{23}H_{34}O_5$, nazwany mewastatyną (Rys. 2).

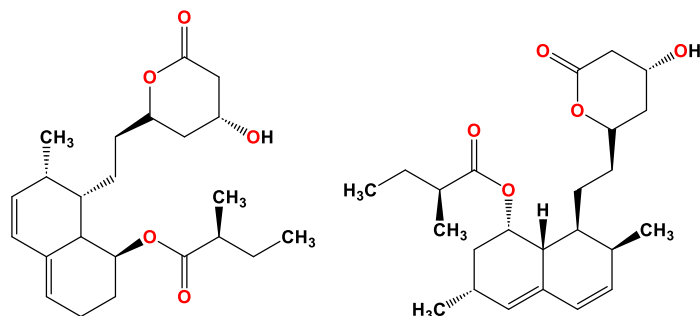
Wykazano, że poprzez inhibitujący wpływ na enzym reduktazę HMG-CoA obniża on stężenie lipidów (całkowitą zawartość cholesterolu oraz frakcji LDL). Jednak związek ten okazał się toksyczny i z tego względu rozważano jego zastosowanie tylko jako leku przeciwgrzybiczego. W 1987 roku firma Merck wprowadziła na rynek farmaceutyczny pierwszą statyną – lowastatynę (Rys. 3, patent w 1979 r.), pod handlową nazwą *Mevacor*[®]. Od tamtej pory zsyntetyzowano inne statyny o mniejszej toksyczności, które znalazły zastosowanie w skutecznej terapii hiperlipidemii.

3. Współcześnie stosowane syntetyczne statyny

Obecnie podstawowymi lekami w terapii hiperlipidemii są głównie następujące **statyny**: opisana wyżej **lowastatyna**–

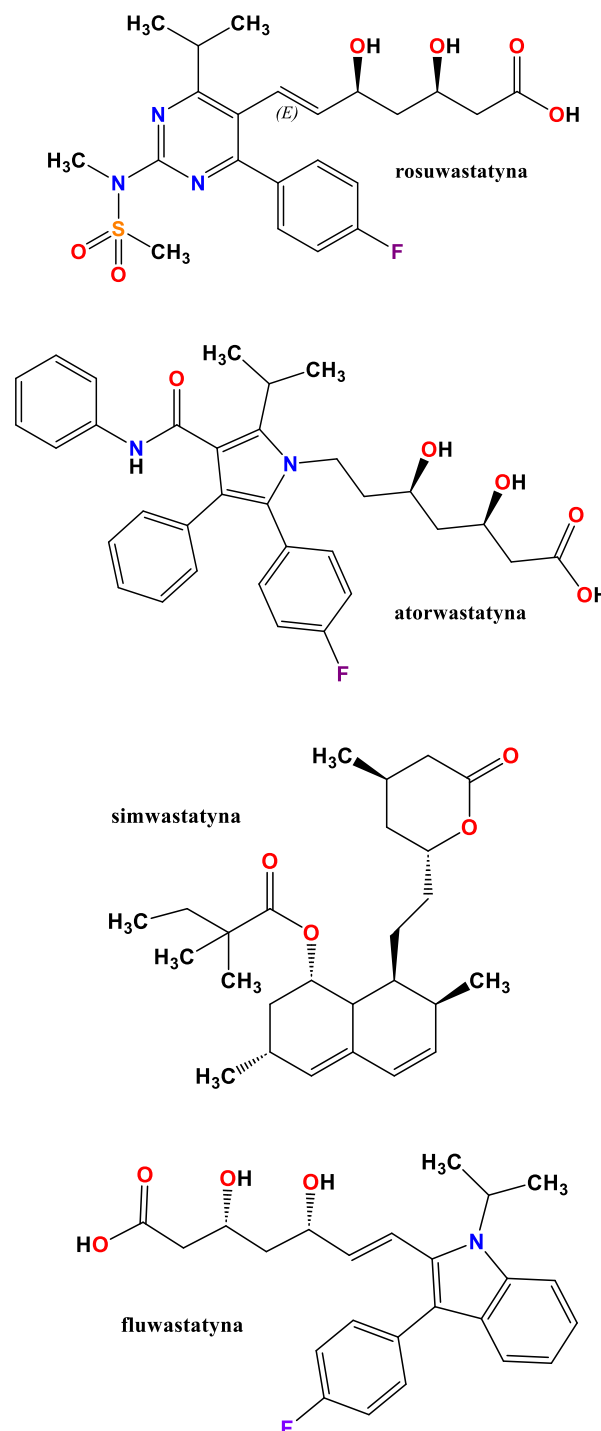
na, simwastatyna, fluwastatyna oraz szczególnie często w ostatnich latach przepisywane: **atorwastatyna** i najsilniejsza z nich – **rosuwastatyna** (Rys. 4).

Jak wiele innych leków stosowanych w różnych schorzeniach, statyny także wykazują różne efekty uboczne. Na przykład atorwastatyna może niekorzystnie wpływać na pracę wątroby, o czym świadczy podwyższenie poziomu enzymów wątrobowych we krwi, a rosuwastatyna nie jest zalecana w przypadku schorzeń nerek. Największym



Rys. 2. Budowa cząsteczki mewastatyny.

Rys. 3. Budowa cząsteczki lowastatyny.



Rys. 4. Budowa cząsteczek obecnie stosowanych statyn.

problemem, występującym jednak pod warunkiem stosowania wysokich dawek statyn, jest możliwość wystąpienia rozpadu włókien mięśniowych, czyli rhabdomyolizy. Odnawiano też wywołane statynami problemy neurologiczne.

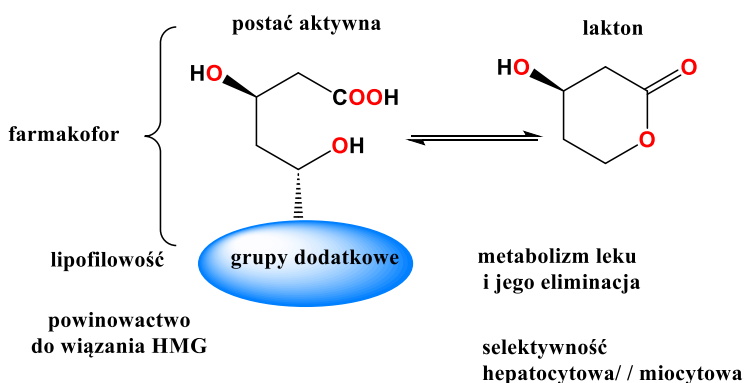
4. Mechanizm działania statyn przez inhibitowanie enzymu HMG-CoA

Wymienione wyżej związki działają na takiej samej zasadzie jak inne statyny – hamują działanie enzymu HMG-CoA, uniemożliwiając w ten sposób syntezę cholesterolu w wątrobie. W rezultacie następuje większa ekspresja receptorów dla frakcji cholesterolu LDL (wzrasta ich zagęszczenie na komórkach) i pojawia się większy wychwyt cząstek LDL. Dochodzi do zmniejszenia stężenia cholesterolu całkowitego i cholesterolu LDL we krwi. Ponadto zmniejszeniu ulega również stężenie cholesterolu VLDL, apolipoproteiny B i trójglicerydów, a w niewielkim stopniu zwiększa się stężenie frakcji HDL.

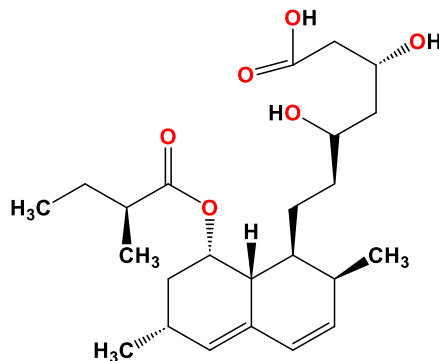
W mechanizmie działania statyn kluczową rolę odgrywa układ laktonowy (Rys. 5), który wykazuje duże podobieństwo do cząsteczki 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-koenzymu A, ale jednocześnie wykazuje tysiąc razy większe powinowactwo do reduktazy 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-koenzymu A (HMG-CoA), z którą wiąże się odwracalnie i kompetycyjnie. Na Rys. 5 przedstawiany jest schematyczny obraz działania statyn, pokazujący przekształcenie układu laktonowego do formy kwasowej.

5. Charakterystyka i występowanie monakoliny

Najwyższy czas na wyjaśnienie tajemnic, czym jest wspomniana w tytule statyna – **monakolina K**, która naturalnie występuje w fermentowanym czerwonym ryżu oraz grzybach – bocznikach. Należy przede wszystkim podkreślić, że monakolina K, związek chemiczny o sumarycznym wzorze $C_{24}H_{36}O_5$ i masie cząsteczkowej 404,55 g/mol, jest **tożsamy** z omówioną wyżej lowastatyną (Rys. 3). Jako czysty związek chemiczny jest to biały krystaliczny proszek o temperaturze topnienia 175°C . Poza formą laktonową (Rys. 3) monakolina K występuje także w formie



Rys. 5. Ogólny schemat działania statyn.

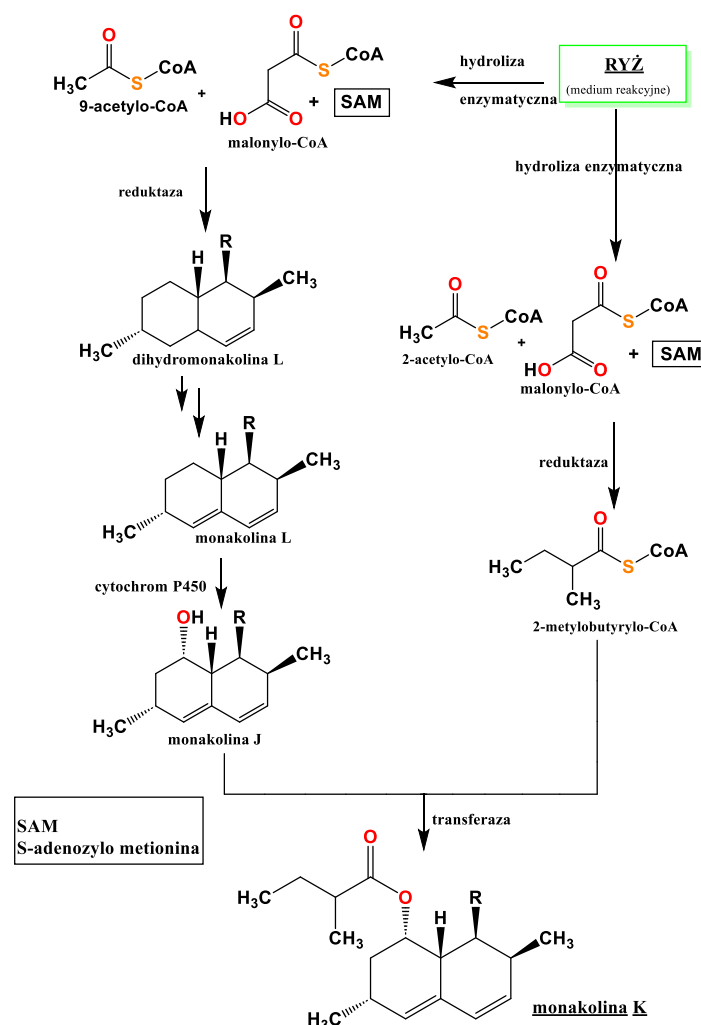


Rys. 6. Forma kwasowa monakoliny K.

kwasowej (Rys. 6), która jest bioaktywna i to ona kontroluje szlak biosyntezy cholesterolu w wątrobie.

Monakolina K obecnie jest najsilniejszym znanym suplementem diety – naturalną statyną, która jest w stanie obniżyć poziom cholesterolu całkowitego o nawet 15-25% w czasie 6 tygodni. Ponadto u niektórych pacjentów powoduje także obniżenie poziomu trójglicerydów, zmniejsza sztywność tętnic i poprawia funkcje śródbłonna naczyniowego. Wszystkie wymienione efekty łącznie zmniejszają ryzyko wystąpienia chorób sercowo-naczyniowych.

Szlak biosyntezy monakoliny K podaje Schemat 1.



Schemat 1. Szlak biosyntezy monakoliny K.

6. Monakolina K z fermentowanego czerwonego ryżu

Jak wspomniano wyżej, monakolina K powstaje naturalnie w fermentowanym czerwonym ryżu. Należy jednak zaznaczyć, że opisywany w tym opracowaniu czerwony ryż nie jest czerwonym ryżem spożywczym, dostępnym w sklepach ze „zdrową żywnością”, niemającym właściwości obniżających poziom cholesterolu. Monakolinę K zawiera „czerwony ryż drożdżowy” (RYR, *Read Yeast Rice*), powstający w wyniku fermentacji białego, polerowanego ryżu z drożdżami, zwykle z gatunku *Monascus purpureus*, nadającej mu charakterystyczny ciemnoczerwony kolor.

Gwoli ścisłości, *Monascus purpureus* jest pleśnią (grzybem wytwarzającym włókna składające się z wielu komórek), a nie grzybem jednokomórkowym, jakim są drożdże. Oznacza to, że etykiety niektórych produktów będących suplementami diety zawierają niepoprawną informację, np. „czerwony ryż drożdżowy” zamiast „czerwony ryż pleśniowy”. W języku japońskim ryż ten nazywany jest kōji, co oznacza „ziarno lub fasolę porośniętą kulturą pleśni”, a tradycja przygotowywania tego rodzaju żywności sięga ok. 300 r. p.n.e.

Przed wiekami czerwony ryż pleśniowy stosowany był jako substancja konserwująca pokarmy i jednocześnie nadająca charakterystyczny kolor, ponadto przydająca odpowiednich walorów smakowych rybom i potrawom mięsnym, był także używany w produkcji wina.

Poza zastosowaniami kulinarnymi czerwony ryż pleśniowy ma zastosowanie w chińskim ziołolecznictwie i tradycyjnej medycynie chińskiej, praktykowanej już w okresie dynastii Tang około 800 r. n.e. Został on też opisany w chińskiej farmakopei Ben Cao Gang Mu przez Li Shizhena.

W zależności od warunków fermentacji oraz użytego szczepu wymienione wyżej gatunki grzybów pleśniowych powodują wytworzenie związków znanych jako monakoliny, a w szczególności – monakolina K.

Tyle teorii, ale ile monakoliny K naprawdę znajduje się w produktach ze sfermentowanym ryżem? Tradycyjny fermentowany czerwony ryż może zawierać śladowe ilości monakoliny K. Na etykietach produktów spożywczych bazujących na czerwonym ryżu fermentowanym nie zawsze podane są zawartości monakoliny K. W istocie, w 2017 roku wykonano analizę 28 marek produktów z czerwonym ryżem fermentowanym, produkowanych przez głównych sprzedawców detalicznych w USA i na żadnym z nich nie była wskazana zawartość monakoliny K na etykiecie. W 2 próbkach w ogóle nie wykryto monakoliny K, a w pozostałych 26 występowała ona w bardzo różnych stężeniach od 0,09 mg na 1200 mg czerwonego ryżu fermentowanego do aż 5,48 mg /1200 mg czerwonego ryżu fermentowanego.

W literaturze naukowej pojawiały się z kolei doniesienia, że producenci żywności dodatkowo dodawali lowastatynę do produktów spożywczych z czerwonego ryżu fermentowanego.

Co za dużo to niezdrowo, czyli o bezpiecznej dawce monakoliny K

W 1998 r. amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (FDA) rozpoczęła działania mające na celu zakazanie suplementu diety zawierającego ekstrakt z czerwonego ryżu fermentowanego, gdyż stwierdzono, że produkty z tego ryżu zawierające monakolinę K są identyczne z lowastatyną – lekiem na receptę, a zatem podlegają regulacji jako lek.

Według FDA produkty z czerwonego ryżu fermentowanego, które zostały wzbogacone lub do nich została dodana lowastatyna, która strukturalnie jest identyczna z monakoliną K, nie mogą być sprzedawane jako suplement diety w Stanach Zjednoczonych. Przepis ten opiera się na zatwierdzeniu przez FDA lowastatyny jako leku, zanim została ona kiedykolwiek wprowadzona na rynek jako żywność lub suplement diety.

Z kolei według opinii Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), opublikowanej w 2018 r., narażenie na monakolinę K z produktów z czerwonego ryżu fermentowanego może prowadzić do poważnych skutków ubocznych. Panel EFSA nie był jednak w stanie zidentyfikować gwarantowanego bezpiecznego poziomu monakoliny w diecie z takich produktów. Oznacza to, że produkty z czerwonego ryżu fermentowanego, które zawierają względnie znaczne ilości monakoliny K, mogą mieć takie same potencjalne skutki uboczne jak leki zawierające syntetyczne statyny, a więc wywoływać uszkodzenia mięśni, nerek i wątroby, powodować problemy trawienne takie jak: biegunka, nudności i ból brzucha, a także inne niedogodności. Ponadto produkty z czerwonego ryżu fermentowanego mogą wykazywać takie same rodzaje interakcji lekowych jak syntetyczne leki statynowe, zwiększając ryzyko wystąpienia skutków ubocznych i zmniejszając skuteczność kuracji. Z drugiej strony, przeprowadzony w 2019 roku przegląd badań klinicznych sugerował, że produkty z czerwonego ryżu drożdżowego o różnych poziomach monakoliny K są bezpieczne.

Niedawno preparaty monakoliny K z czerwonego ryżu zostały na krótko wycofane z rynku i zastąpione nowymi ich wersjami o zmniejszonej dawce. Jak się bowiem okazało, przyjmowanie statyny naturalnego pochodzenia, jaką jest monakolina K ma pewne ograniczenia ze względu na jej działanie analogiczne do statyn syntetycznych. Preparaty wprowadzone na rynek wiele lat temu miały zbyt dużą jej dawkę – 10 mg. Spożywanie ich doprowadzało do dość poważnych skutków ubocznych, takich jak: bóle mięśni, spadek siły mięśniowej, uszkodzenia mięśni (rabdomioliza), uszkodzenia nerek, uszkodzenia wątroby, czy też zapalenia skóry.

Problem był tym większy, że niektórzy zażywali jednocześnie syntetyczną statynę, przepisaną na receptę i monakolinę K z ryżu, bo przecież ta ostatnia to „ziołowe, a nie chemiczne, więc z pewnością nie zaszkodzi”. Od 22 czerwca 2022 roku, zgodnie z Rozporządzeniem Komisji Europejskiej 2022/860, preparaty z dawką 10 mg monakoliny K zostały wycofane z obrotu. Obecnie do sprzedaży dopuszczone są tylko suplementy z monakoliną K, które



Fot. 1. Przykładowy preparat zawierający monakolinę K

zawierają w jednorazowej dziennej dawce do 3 mg tego składnika.

Na Fot. 1 pokazany jest jeden z obecnie dostępnych preparatów z monakoliną K wraz z uwidocznieniem na etykiecie, że jednorazowa dawka to 2,9 mg. Na etykiecie widnieje też informacja, że preparatu nie mogą spożywać kobiety w ciąży, kobiety karmiące, dzieci i młodzież poniżej 18 roku życia, a także osoby dorosłe powyżej 70 roku życia.

Nie tylko monakolina K...

Choć monakolina K zawarta w produktach z fermentowanego czerwonego ryżu ma (w odpowiedniej dawce) korzystny wpływ na organizm człowieka, to w procesie fermentacji grzybów *Monascus purpureus* powstaje jednocześnie wysoce toksyczna cytrynina (Rys. 7) będąca mykotoksyną, która powoduje uszkodzenia nerek i wątroby. Związek ten często występuje w żywności, głównie w przechowywanych ziarnach, ale czasami także w owocach i innych produktach roślinnych.

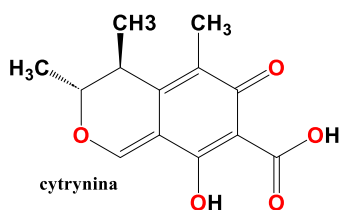
Niestety nie wszystkie etykiety produktów z fermentowanym czerwonym ryżem zawierają informację na temat nie tylko zawartości, ale wręcz obecności tego związku. Przykładowo, w 2021 roku poddano analizie 37 produk-

tów z czerwonego ryżu fermentowanego i tylko na etykiecie jednego z nich widniała informacja, że zawartość cytryniny jest niższa od maksymalnego poziomu obecnie ustalonego przez Unię Europejską. Z kolei w innych 4 produktach cytrynina została wykryta, mimo że zostały one oznaczone jako „wolne od cytryniny”.

7. Monakolina K z boczniką

Jak wspomniano wyżej, monakolina K (lowastatyna) występuje jako naturalny składnik grzybów – boczników. Boczniki ostrygowate (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.) są grzybami jadalnymi o ciekawym smaku i wyglądzie (Fot. 2), które – poza monakoliną K – zawierają także białka, witaminy z grupy B, kwas foliowy i mikroelementy.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawartość monakoliny K w tych grzybach jest zmienna w zależności od fazy rozwoju grzyba, a także jest w zróżnicowany sposób rozmieszczona w różnych jego częściach, takich jak: w trzon, kapelusz i blaszki. Badania te były jednak prowadzone na wysuszonych grzybach, co ma istotne znaczenie z uwagi na to, że grzyby zawierają spore ilości



Rys. 7. Budowa cząsteczki cytryniny.

Tabela 1. Zawartość monakoliny K w ekstraktach ze sporów boczników przygotowanych na trzy sposoby

ekstrakt	Zawartość w suchej masie [mg/g]
Woda: metanol	0
Metanol	1300
N ₂ (c) + metanol: woda	2500



Fot. 2. Boczniki jadalne: po lewej stronie – kapelusze, po prawej – blaszki widoczne od spodu kapelusza

wody, wobec czego w świeżych grzybach stężenie monakoliny K jest znacząco niższe.

Ze względu na ograniczone właściwości hydrofilowe monakolinę K podaje się izolacji ze sporów bocznika na trzy sposoby. Zestawia je Tabela 1, przy czym zastosowanie ciekłego azotu miało na celu wywołanie rozpadu ścian komórkowych sporów, co spowodowało wydzielenie większych ilości monakoliny z suchej masy sporów grzybów.

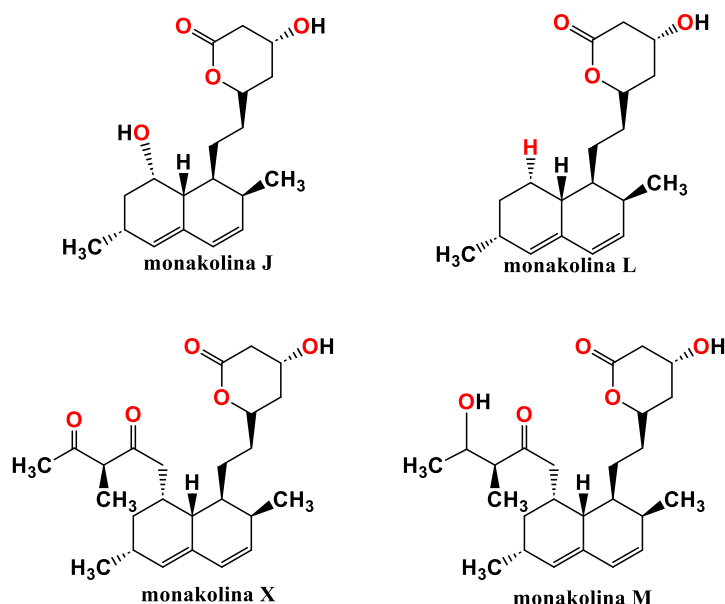
Niezależnie od pochodzenia, monakolina K działa podobnie jak syntetyczne statyny: spowalnia wytwarzanie cholesterolu w organizmie, co zmniejsza ogólną ilość cholesterolu, który mógłby gromadzić się na ścianach tętnic, a w konsekwencji blokować przepływ krwi do serca, mózgu i innych części ciała. Zarówno monakolina K, jak i syntetyczne leki statynowe są stosowane równocześnie z wprowadzeniem zmodyfikowanej diety, w połączeniu z redukcją masy ciała i ćwiczeniami, a wszystkie te elementy wspomagają zmniejszyć ryzyko zawału serca i udaru mózgu.

8. Nie tylko monakolina K

Inne monakoliny wyekstrahowane ze sfermentowanego czerwonego ryżu (RYR) wykazały podobny efekt obniżania poziomu lipidów jak monakolina K. W latach 80. XX wieku Endo wyizolował monakolinę J, L, X, M (Rys. 8) i dihydromonakolinę L z grzyba *Monascus purpureus* i udowodnił, że wszystkie z nich mogą również inhibować enzym reduktazę HMG CoA i obniżać przez to poziom LDL i TC w surowicy krwi.

W 2006 roku wydzielono dihydromonakolinę MV. W 2011 i 2013 roku wyizolowano monakolinę O i P. W 2016 r. uzyskano pięć nowych monakolin, w tym mo-

nakolinę R, dehydromonakolinę Q, monakolinę Q, dehydromonakolinę S i monakolinę S. W 2017 r. odkryto cztery nowe monakoliny, w tym monakolinę T, monakolinę U, 6a-O-metylo-4,6-dihydromonakolinę L i 6a-O-etylo-4,6-dihydromonakolinę L. Co jeszcze bardziej niezwykle, w 2017 udało się wyizolować ponad 80 kolejnych rodzajów monakolin z produktu czerwonego ryżu fermentowanego, które występują w nim w ilościach śladowych. Na podstawie dotychczas wyodrębnionych monakalin występujących w różnych formach utworzono ich bazę danych, która liczy łącznie 720 związków.



Rys. 8. Budowa przykładowych monakolin J, L X M.

Podsumowanie

Monakolina K ma korzystne działanie na organizm człowieka jako substancja pomagająca w leczeniu hiperlipidemii, jednak z uwagi na wysoką zbieżność w budowie jej cząsteczki z syntetycznymi statynami, będącymi zatwierdzonymi lekami, a w konsekwencji w sposobie działania farmakologicznego, należy ją stosować w odpowiednich dawkach. Mimo pewnych kontrowersji, stosowanie suplementów diety zawierających czerwony ryż fermentowany jako mających korzystny wpływ na stężenie lipidów, jest zalecane przez europejskie wytyczne postępowania w leczeniu dyslipidemii.

Zadania

Zadanie 1.

Przeanalizuj budowę cząsteczki monakoliny K i odpowiedz jakim znanym reakcjom może ulegać ten związek?

Odpowiedź:

addycja do wiązania C=C np. uwodornienie, bromowanie, hydratacja

Substytucja rodnikowa do grup $-CH_3$, chlorowanie

Estryfikacja dwóch grup hydroksylowych

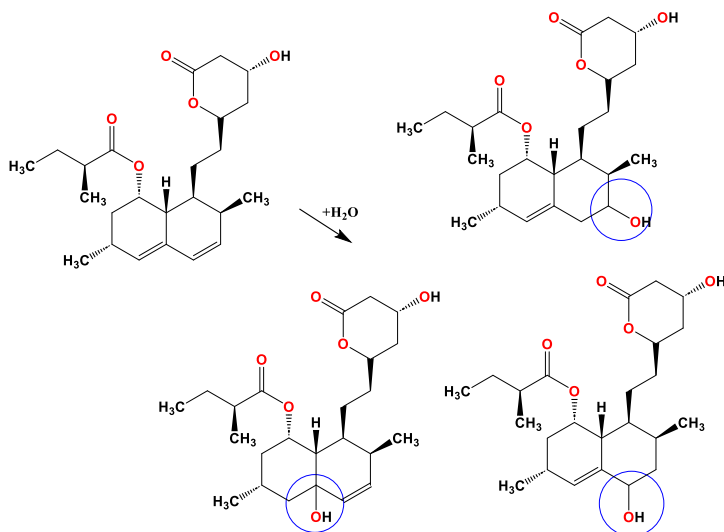
Hydroliza laktonu z utworzeniem formy kwasowej monakoliny

Zadanie 2.

Wiedząc, że cząsteczka monakoliny K może ulegać addycji cząsteczki wody, zaproponuj wszystkie możliwe produkty reakcji przyłączenia jednej cząsteczki wody i zapisz ich wzory.

Odpowiedź:

W wyniku przyłączenia jednej cząsteczki wody powstają 3 możliwe do otrzymania związki:



Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura

- [1] <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/supelco/phl80307?srsltid=AfmBOop2Xov78d6UA0qvxEqE6HDvIYOIW-ulguVNZudR2dJ1-ND-TWto>
- [2] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/health/red-yeast-rice>, Red Yeast Rice: What You Need To Know
- [3] M. Malec, Leki naturalne. Monacolin K – a natural statin. Farm Pol. 2019, 75, 7, 365–368.
- [4] B. Woźniakowska-Kapłon, P. Salwa, Monakolina – pomost między prozdrowotną modyfikacją diety a farmakoterapią hipercholesterolemii. Folia Cardiologica 2016, 11, 4, 318–326, https://journals.viamedica.pl/fovia_cardiologica/article/view/FC.2016.0044/37772
- [5] Endo A. The discovery and development of HMG-CoA reductase inhibitors. J. Lipid. Res. 1992, 33, 1569–1582.
- [6] B. L. Strom i inni, Statin Therapy and Risk of Acute Memory Impairment, JAMA Internal Medicine. 2015, 175, 8, 1399, DOI: 10.1001/jamainternmed.2015.2092
- [7] RPL Rejestr Produktów Leczniczych. Rosuwasstatyna
- [8] A. Endo. A historical perspective on the discovery of statins. Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci. 2010, 86, 5, 484–493.
- [9] N. Gunde-Cimerman, A. Cimerman *Pleurotus* Fruiting Bodies Contain the Inhibitor of 3-Hydroxy-3-Methylglutaryl-Coenzyme A Reductase—Lovastatin. Experimental Mycology, 1995, 19, 1, 1–6. <https://doi.org/10.1006/emyc.1995.1001>
- [10] Erdogru O, Azirak, Review of the studies on the red yeast rice (*Monascus purpureus*). Turkish Electronic J Biotech. 2004, 2, 37–49.
- [11] Song J, Luo J, Ma Z, Sun Q, Wu C, Li X. Quality and Authenticity Control of Functional Red Yeast Rice—A Review. Molecules. 2019, 24, 10, 1944. doi:10.3390/molecules24101944
- [12] B. Woźniakowska-Kapłon, K.J. Filipiak, A. Mamcarz i inni. Aktualne problemy terapii dyslipidemii w Polsce — II Deklaracja Sopotu. Stanowisko grupy ekspertów wsparte przez Sekcję Farmakoterapii Sercowo-Naczyniowej Polskiego Towarzystwa Kardiologicznego. Kardiologia. 2014, 72, 847–853.
- [13] Y.G. Li, F. Zhang, Z.T. Wang, Hu, Z.B. Identification and chemical profiling of monacolins in red yeast rice using high performance liquid chromatography with photodiode array detector and mass spectrometry. J. Pharm Biomed. Anal. 2004, 35, 1101–1112.
- [14] M.A. Dhale, S. Divakar, S.U. Kumar, Vijayalakshmi, G. Isolation and characterization of dihydromonacolin-MV from *Monascus purpureus* for antioxidant properties. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, 73, 1197–1202.
- [15] M.T. Liu, J.J. Li, X.Y. Shang, S. Li, L.L. Li, N. Luan, Z.L. Jin, Structure elucidation and complete NMR spectral assignment of an unusual aromatic monacolin analog from *Monascus purpureus*-fermented rice. Magn. Reson. Chem. 2011, 49, 129–131.
- [16] B. Zhang, T.X. Liu, A.L. Wang, J.J. Li, X. Wang, N. Luan, L.L. Ji, X.Y. Shang, Four new monacolin analogs from *Monascus purpureus*-fermented rice. J. Asian Nat. Prod. Res. 2017, 209–216.
- [17] M.N. Li, C.R. Li, W. Gao, P. Li, H. Yang, Highly sensitive strategy for identification of trace chemicals in complex matrix: Application to analysis of monacolin analogues in monascus-fermented rice product. Anal. Chim. Acta. 2017, 982, 156–167.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- O próbach Trommera i Tollensa
- O niedocenionym w dydaktyce chemii jonie wodorkowym
- Zadania z 57. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Termodynamiczne aspekty reakcji redoks w roztworach wodnych

W numerze 6/2024 czasopisma „Chemia w Szkole” opublikowany został ciekawy artykuł, traktujący między innymi o redukujących właściwościach kwasu mrówkowego i anionu mrówczanowego [1]. Autor artykułu podkreśla, że właściwości redukujące mrówczanów ujawniają się w próbie Tollensa, natomiast reakcja z innym potencjalnym utleniaczem – próba Trommera – nie zachodzi. Oba tym próbom ulega z kolei aldehyd mrówkowy.

Mariusz Łukaszewski,
Leonard Nowakowski

Lektura artykułu może wywołać u Czytelnika pewien niedosyt. Nie dostrzega on bowiem odpowiedzi na postawione w tekście pytanie: „Dlaczego tak jest?”. Czytelnik może zastanawiać się, co jest powodem, że kwas mrówkowy, posiadający w cząsteczce ugrupowanie atomów $[H-C=O]$ i – podobnie jak aldehydy – reagujący z odczynnikami Tollensa, daje negatywny wynik próby Trommera. Treść artykułu nie wyjaśnia chemicznej przyczyny tego faktu, ale jednocześnie pobudza do dalszych dociekań oraz przemyśleń. Niniejszy materiał jest próbą poruszenia kilku ważnych wątków dydaktycznych, które wiążą się z sytuacją eksperymentalną przedstawioną w cytowanej pracy [1] oraz w materiałach dostępnych online (teksty, filmy dydaktyczne, np. [2, 3]).

Wprowadzenie

Przypadek, w którym demonstracja jakiegoś doświadczenia laboratoryjnego kończy się niepowodzeniem, jest znany każdemu dydaktykowi chemii. Niejednokrotnie

jednak celem próby eksperymentalnej jest właśnie pokazanie, że w konkretnym zestawie reagentów nie dochodzi do reakcji chemicznej. Klasycznym przykładem może być sprawdzanie możliwości wypierania wodoru z wodnego roztworu kwasu solnego przez metaliczną miedź lub srebro. Oczywiście nauczyciel i pewna grupa uczniów spodziewają się wówczas braku reakcji, ale inni obserwatorzy nie wiedzą jeszcze, czy taki stan rzeczy spowodowany jest naturą badanych zjawisk, czy też chwilowym niepowodzeniem akurat tej konkretnej prezentacji.

Co więcej, każdy badacz przyrody styka się wielokrotnie z negatywnymi wynikami starannie zaplanowanych doświadczeń. Metoda naukowa pozwala traktować brak wyniku jako wynik sam w sobie i punkt wyjścia do weryfikacji wiedzy o świecie. Stąd tak ważne jest zadanie sobie pytania o przyczynę nieudanego eksperymentu oraz znalezienie na to pytanie wiarygodnej odpowiedzi.

Pomińmy przypadki błędów ludzkich i doraźnych przyczyn, niezwiązanych z istotą zjawiska (np. zły dobór warunków i odczynników chemicznych, zanieczyszczenia, błędy techniczne, itp.) i skupmy się na doświadczeniach, których negatywny wynik stanowi już ugruntowany fakt chemiczny. Nieuleganie przez kwas mrówkowy próbie Trommera należy do tej kategorii.

Uczeń ma prawo dociekać, dlaczego jakaś reakcja chemiczna nie zachodzi, a dydaktyk powinien służyć mu wyjaśnieniem, sformułowanym odpowiednio do możliwości ucznia i zgodnym z aktualnym stanem wiedzy.

Na początek rozważań odnotujmy ogólnie spotykane sytuacje, w których nie stwierdzamy eksperymentalnie przebiegu danej reakcji chemicznej:

- przemiana jest wykluczona przez obecne teorie i jednocześnie jak dotąd nie udało się jej przeprowadzić doświadczalnie ani zaobserwować w jakichkolwiek warunkach (tj. ani na Ziemi, ani w Kosmosie);
- przemiana nie jest wykluczona teoretycznie, ale również nie została dotąd potwierdzona w żadnym doświadczeniu ani obserwacji;
- przemiana nie jest wykluczona teoretycznie i nie zachodzi w typowych warunkach laboratoryjnych, w szczególności osiągalnych w pracowni szkolnej, ale poznano takie warunki, w których jest ona realizowalna.

Ciekawy jest przypadek drugi, zawierający napięcie poznawcze między przewidywaniami teoretycznymi a poszukiwaniami eksperymentalnymi.⁽¹⁾ Jak można zatem wykorzystać tę problematykę w nauczaniu chemii?

Z pewnością dobrze jest na wstępie wyróżnić **aspekt termodynamiczny i kinetyczny** przebiegu procesu chemicznego. Nie wchodząc na razie w szczegóły, należy stwierdzić, iż klasyczna termodynamika umożliwia nam uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy rozważana reakcja należy do procesów samorzutnych, czy też wymaga wymuszenia. Pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze (warunki izotermiczno-izobaryczne, najbliższe szkolnemu laboratorium i wielu innym okolicznościom eksperymentalnym w chemii), termodynamiczną wielkością służącą do takich przewidywań jest entalpia swobodna reakcji.

Termodynamika pozwala przewidzieć, czy w aktualnych warunkach – oraz ewentualnie w jakich innych – dany proces mógłby zajść spontanicznie: jako dozwolony z punktu widzenia zasady zachowania energii (I zasada termodynamiki) i zarazem zgodny z tendencją do wzrostu łącznej entropii układu i jego otoczenia (II zasada termodynamiki). Pamiętajmy, iż sama tylko I zasada, bez uwzględnienia II zasady, nie pozwala wnioskować o ewentualnej samorzutności procesu. Energia całkowita układu i otoczenia jest zawsze zachowana i zarówno w procesach samorzutnych, jak i wymuszonych nie ulega ona zmniejszeniu ani zwiększeniu, natomiast entropia całkowita ma tę właściwość, iż nigdy nie maleje (nie istnieje ogólna zasada zachowania entropii) [4-7]. Podkreślimy, iż entropia jest ściśle powiązana z kwestiami energetycznymi, gdyż wyraża „stopień różnorodności rozkładu całkowitej energii między stopnie swobody ruchów” [4].

Aby jednak samorzutna reakcja była obserwowalna w określonej skali czasowej, musi ona biec z dostateczną szybkością. Opis procesów w kategoriach czasu jest domeną kinetyki, natomiast klasyczna termodynamika nie udziela informacji na ten temat [5-10]. Tak więc brak reakcji chemicznej może mieć swoją przyczynę termodynamiczną i/lub kinetyczną. Teoria (termodynamika) może

nie wykluczać przebiegu procesu i pozwala doprecyzować warunki konieczne dla jego samorzutności, jednak są to jeszcze okoliczności niewystarczające do praktycznej realizacji oczekiwanej przemiany.

Nic więc dziwnego, że badania kinetyczne, w tym zagadnienia związane z katalizą reakcji, mają tak ogromne znaczenie we wszelkich gałęziach chemii doświadczalnej i technologii chemicznej. Podkreślał ten fakt m.in. Langner [10], zwracając uwagę na kluczową rolę znajomości mechanizmu reakcji, szczególnie w chemii organicznej. Na przykład, metan teoretycznie mógłby zostać utleniony do metanolu przez jony manganianowe(VII) w środowisku kwaśnym, a mimo to nie dochodzi do podstawienia atomu wodoru w wiązaniu C–H przez grupę OH.

Termodynamika umożliwia również sformułowanie warunków energetycznych odpowiednich do przeprowadzenia procesów niesamorzutnych, czyli wymuszonych, ale ponownie w praktyce równie ważne będą m.in. uwarunkowania kinetyczne (i inne – np. ograniczenia materiałowe, gdy konstrukcja reaktora wymaga odporności na bardzo wysokie ciśnienie i temperaturę).

Entalpia swobodna (G) jest funkcją termodynamiczną, która pozwala uwzględnić łączny efekt zmian entropii układu i otoczenia, wyrażając je poprzez zmiany parametrów samego układu. Jest to funkcja stanu, co oznacza, iż jej zmiana zależy jedynie do stanu początkowego i końcowego układu, ale nie od konkretnej drogi, jaką układ przeszedł pomiędzy tymi stanami. Nie istnieją sposoby ani na obliczenie, ani na doświadczalne wyznaczenie bezwzględnej wartości funkcji G układu, natomiast **zmiany** jej wartości są dla chemika dostępne zarówno w teorii, jak i w pomiarach [4, 5].

W kontekście reakcji chemicznej dwie najważniejsze wielkości, w których nazwie pojawia się fraza „entalpia swobodna”, to **entalpia swobodna reakcji** $\Delta_r G$ oraz **standardowa entalpia swobodna reakcji** $\Delta_r G^0$. Podstawowe wyrażenie wiążące te wielkości, wystarczające w zupełności na poziomie szkolnej nauki chemii, ma postać [4-9]:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q$$

przy czym Q to iloraz reakcji. Jest on ułamkiem skonstruowanym z iloczynów, w których pojedynczym czynnikiem jest wielkość intensywna zależna w pewien sposób od aktualnego stężenia każdego reagenta, podniesiona do potęgi równej jego współczynnikowi stechiometrycznemu w równaniu reakcji. W ścisłym ujęciu, wielkością wyrażającą efektywne chemiczne stężenie składników roztworów jest aktywność.⁽²⁾ Licznik ilorazu reakcji w roztworze zawsze obejmuje odpowiednie aktywności dla produktów, zaś mianownik – aktywności dla substratów [6, 11].

Chociaż przy symbolach literowych G i G^0 widnieje ta sama, duża grecka litera delta, używana w celu oznaczenia zmiany wartości jakiejś funkcji, to jej znaczenie wobec obu tych wielkości jest znacząco odmienne.

Standardowa entalpia swobodna reakcji, $\Delta_r G^0$, odnosi się do różnicy entalpii swobodnych czystych produktów i czystych substratów w ich stanach standardowych

(uwaga: temperatura standaryzacji nie podlega [4]). Stan standardowy pełni rolę umownego punktu odniesienia, czyli stanu substancji, względem którego porównuje się wartości jej funkcji termodynamicznych.

Natomiast **entalpia swobodna reakcji**, $\Delta_r G$, nie wyraża różnicy między początkową i końcową wartością funkcji G , lecz określa aktualną zmienność tej funkcji w trakcie zachodzącej reakcji, w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem [5, 8, 9]. Matematycznie jest to pochodna cząstkowa entalpii swobodnej (czyli tej funkcji, które bezwzględnej wartości nie znamy i znać nie musimy) po innej wielkości – współrzędnej reakcji (współrzędnej chemicznej), ξ :

$$\Delta_r G(\xi) = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$$

$$\xi = (n_i - n_{i,pocz}) / \nu_i$$

gdzie n_i oraz $n_{i,pocz}$ to aktualna oraz początkowa ilość składnika „i” (wyrażona w molach), zaś ν_i – to współczynnik stechiometryczny tego składnika w równaniu reakcji (formalnie dodatni dla produktów, ujemny dla substratów). Współrzędna reakcji została wprowadzona m.in. po to, aby wyrazić stopień zaawansowania przemiany (tj. mówiąc w sposób bardziej intuicyjny: „ile moli substancji przereagowało” [4,

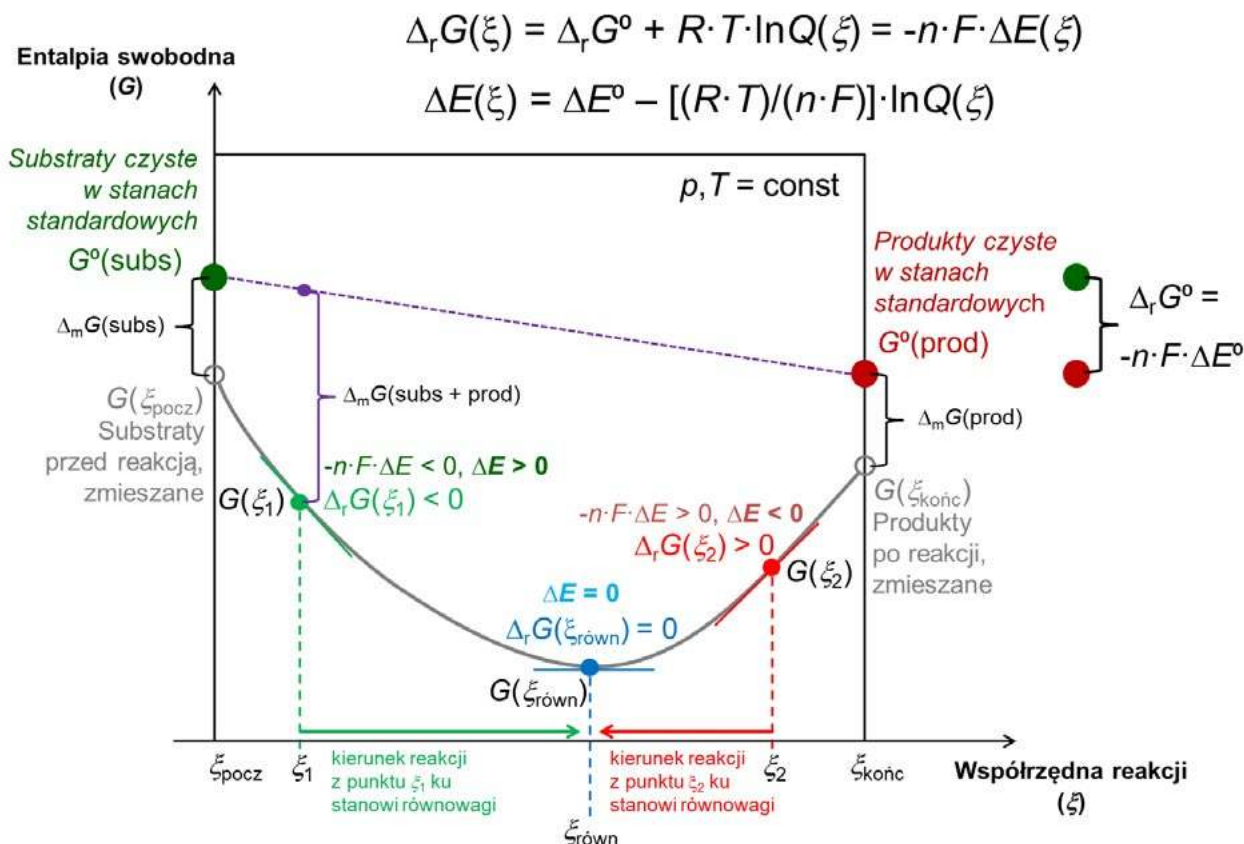
5]). Warto pamiętać, iż jednostką współrzędnej reakcji jest mol, co uławia jej skojarzenie z ilością substancji.

W praktyce uczniowie powinni wiedzieć, iż symbol $\Delta_r G$ oznacza nachylenie wykresu entalpii swobodnej na konkretnym etapie zaawansowania reakcji chemicznej (Rys. 1, wg [4-9]). Jeśli interesuje nas wartość $\Delta_r G$ dla danej wartości ξ_1 i dla ustalonej temperatury (T_1) oraz ciśnienia (p_1), to szukamy tym samym wartości pochodnej cząstkowej funkcji G po zmiennej ξ w punkcie (p_1, T_1, ξ_1).

Spotykane są rozmaite przebiegi funkcji G w trakcie zachodzących reakcji, ale do celów dydaktycznych w zupełności wystarczy wykres przedstawiony na Rys. 1, jako typowy dla przemiany chemicznej w układzie homofazowym, np. dla wielu omawianych w szkole procesów przebiegających w roztworach wodnych [4-9].

Na mocy definicji współrzędnej reakcji, jest ona funkcją aktualnych ilości reagujących substancji [4, 5], które jednocześnie są uwzględniane w wyrażeniu na iloraz reakcji. Tym samym wartość Q jest powiązana z parametrem ξ i ulega zmianie podczas reakcji chemicznej, co pociąga za sobą również zmianę wartości $\Delta_r G$.

Chociaż dla układów homofazowych kształt krzywej $G(\xi)$ przypomina parabolę, znaną uczniom z niektórych



Rys. 1. Schematyczny przebieg entalpii swobodnej (G) w funkcji współrzędnej reakcji w układzie homofazowym dla stałego ciśnienia (p) i temperatury (T) [4-9]. Współrzędna reakcji ξ_{pocz} reprezentuje początek reakcji wychodzącej od stanu samych zmieszanych substratów, zaś ξ_{konc} – same zmieszane produkty, ξ_{rown} – stan równowagi termodynamicznej. Zaznaczono wzajemne powiązania wybranych wielkości termodynamicznych, omówionych w tekście. Niezerowe zmiany entalpii swobodnej mieszania $\Delta_m G(\text{subs})$ dla ξ_{pocz} i $\Delta_m G(\text{prod})$ dla ξ_{konc} dotyczą sytuacji, gdy obecne są co najmniej 2 substraty/2 produkty.

zależności fizycznych i z lekcji matematyki, to warto wiedzieć, iż w rzeczywistości taki przebieg wynika z obecności członu logarytmicznego, reprezentującego wkład od mieszania reagentów, w którym decydujący udział ma dodatnia wartość entropii mieszania, $\Delta_m S > 0$. Efekt mieszania jest zawsze korzystny pod względem termodynamicznym – wartość zmiany entalpii swobodnej mieszania jest ujemna: $\Delta_m G < 0$ (bez efektów mieszania funkcja G zmieniałaby się jak funkcja liniowa – oznaczona fioletową linią przerywaną na Rys. 1) [4, 5]. Jest to niezwykle ważny aspekt każdej samorzutnej przemiany, chociaż w nauczaniu niestety nie poświęca się mu należytej uwagi. Być może wynika to z jego dominującej entropowej natury [4, 12], z czym wiąże się bardziej rozbudowany aparat pojęciowy i formalny, utrudniający na poziomie szkolnym przedstawienie ścisłego wyjaśnienia, dostosowanego do możliwości wszystkich uczniów.⁽³⁾

Co najistotniejsze – funkcja $G(\xi)$ przy ustalonej temperaturze i ciśnieniu może mieć dla omawianych tu układów tylko jedno minimum, które reprezentuje stan równowagi dynamicznej. To jest ten punkt, do którego samorzutnie dąży układ. Warto podkreślić zmieniające się nachylenie funkcji G (czemu odpowiada zmienna aktualna wartość $\Delta_r G$ w miarę zbliżania się do stanu równowagi. Wskutek ubywania i przybywania poszczególnych reagentów, wartość ilorazu reakcji staje się coraz bliższa wartości stałej równowagi, nachylenie funkcji G przyjmuje wartość coraz mniej ujemną, aż dochodzi do zera w stanie równowagi i wówczas $\Delta_r G = 0$. Jakościowe i ilościowe informacje o położeniu tego minimum są z kolei zawarte w wartości $\Delta_r G^0$, jak też zależą od początkowych ilości reagentów [4, 5].

Wartość standardowej entalpii swobodnej sama w sobie nie mówi nam jeszcze bezpośrednio o tendencji rzeczywistego układu do danej przemiany – samorzutności reakcji nie można przewidywać na podstawie znaku $\Delta_r G^0$! Pomimo tego ograniczenia, wielkie znaczenie tej wielkości polega na jej jawnym powiązaniu ze stałą równowagi reakcji (K):

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = \exp[-\Delta_r G^0 / (R \cdot T)]$$

Stała równowagi reakcji jest szczególnym, równowagowym przypadkiem ilorazu reakcji, czyli: $K = Q(\xi_{\text{równ}})$, gdzie $\xi_{\text{równ}}$ symbolizuje współrzędną reakcji, gdy osiągnięty został stan równowagi. Wówczas możliwe kombinacje wartości aktywności reagentów wynikają ściśle z równowagowego składu mieszaniny reakcyjnej, nie są więc dowolne (np. dobrane arbitralnie przez eksperymentatora) [5, 11, 13].

W układach homofazowych jest to stan równowagi dynamicznej, w którym współistnieją wszystkie reagenty. Otrzymujemy następującą zależność:

$$\begin{aligned} \Delta_r G(\xi) &= -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln Q(\xi) = R \cdot T \cdot [\ln Q(\xi) - \ln K] \\ &= R \cdot T \cdot \ln[Q(\xi) / K] \end{aligned}$$

która demonstruje fakt, iż to wartość $\Delta_r G$, a nie $\Delta_r G^0$, wskazuje na stopień aktualnego oddalenia układu od stanu równowagi [4, 5]. W tym stanie: $\xi = \xi_{\text{równ}}$ oraz $Q(\xi) = Q(\xi_{\text{równ}}) = K$, toteż: $\Delta_r G(\xi_{\text{równ}}) = 0$.

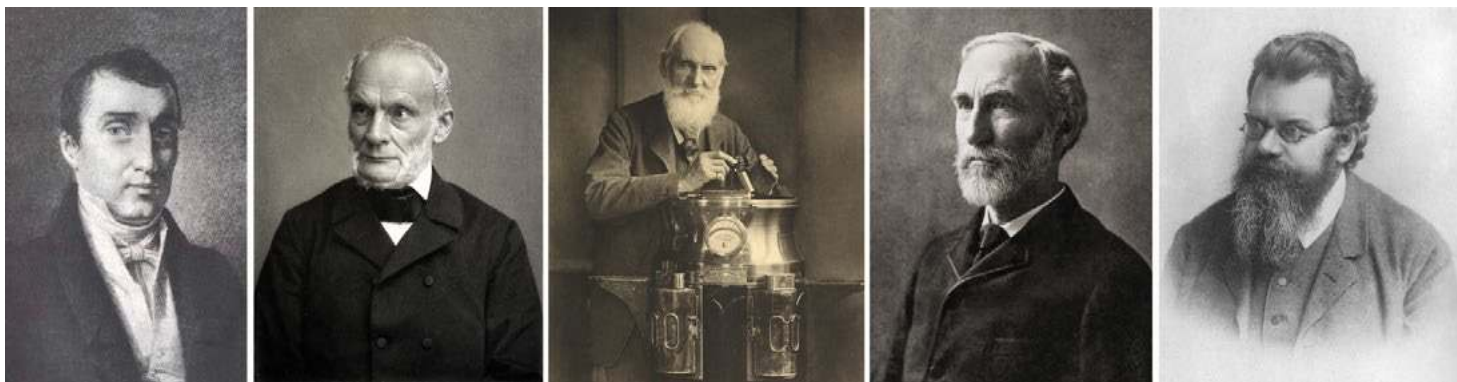
Właśnie zerowanie się wartości entalpii swobodnej reakcji jest konieczne do osiągnięcia stanu równowagi, nie zaś zerowa wartość standardowej entalpii swobodnej reakcji. Również bezpośredniego znaczenia nie ma różnica między wartością funkcji G w umownym stanie końcowym $G(\xi_{\text{końc}})$ złożonym z samych zmieszanych produktów oraz wartością dla samych zmieszanych substratów w stanie początkowym $G(\xi_{\text{pocz}})$ [4, 8, 9].

Warunkiem samorzutności reakcji jest ujemna aktualna wartość $\Delta_r G(\xi)$ dla stałych p i T , dlatego funkcję $\Delta_r G$ określa się często siłą napędową reakcji chemicznej [4]. Równoważne temu warunkowi są zależności:

$$\ln Q(\xi) - \ln K < 0, \ln Q(\xi) < \ln K,$$

$$\ln[Q(\xi) / K] < 0, Q(\xi) / K < 1 \text{ i ostatecznie: } Q(\xi) < K.$$

Widzimy przy tym, że **różnica $Q(\xi) - K$ ma ten sam znak, co $\Delta_r G$.**



Wybrani uczeni, którzy wnieśli ogromny wkład m.in. do rozwoju termodynamiki – kolejno od lewej:

1) Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832). Źródło: domena publiczna, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carnot_Despoix_1830.jpg

2) Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Źródło: domena publiczna, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rudolf_Clausius_01.jpg

3) William Thomson - lord Kelvin (1824-1907). Źródło: domena publiczna, https://en.wikipedia.org/wiki/File:Sir_William_Thomson,_Baron_Kelvin_by_T._%26_R._Annan_%26_Sons.jpg

4) Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Źródło: domena publiczna, https://en.wikipedia.org/wiki/Josiah_Willard_Gibbs#/media/File:Josiah_Willard_Gibbs_-_from_MMS.jpg

5) Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Źródło: domena publiczna, https://en.wikipedia.org/wiki/Ludwig_Boltzmann#/media/File:Boltzmann2.jpg

Prawidłowość ta jest bardzo przydatna, gdy możemy określić wartość aktualnego ilorazu reakcji oraz znamy wartość jej stałej równowagi. Tak więc to relacja między aktualnym składem mieszaniny reakcyjnej a składem oczekiwany dla stanu równowagi decyduje, który przebieg będzie samorzutny, tj. „w prawo” lub „w lewo” w odniesieniu do procesu opisanego poprawnym stechiometrycznym równaniem reakcji (zgodnie z tradycyjną konwencją: substraty → produkty) [4, 5].

Aby chociaż część z początkowej ilości substratów mogła przekształcić się w produkty, spodziewany stan równowagi musi leżeć „na prawo” względem stanu początkowego, tj. gdy aktualna wartość ilorazu reakcji (dla znanych ilości reagentów w interesującej nas obecnej chwili) jest mniejsza niż wartość jej stałej równowagi w tej samej temperaturze. Jeśli $Q(\xi) > K$, to samorzutna jest reakcja przeciwna do zapisanej w równaniu, którą umownie reprezentuje przebieg „w lewo”. Gdy jednak w eksperymencie dobierzemy inne wyjściowe ilości reagentów, tak aby spełniały nierówność $Q(\xi) < K$, to ponownie możemy uzyskać przebieg reakcji „w prawo”, niezależnie od samej wartości $\Delta_r G^0$ [13].

$\Delta_r G$ oraz $\Delta_r G^0$ są zasadniczo różnymi wielkościami. Tym bardziej wyjątkowo mylące jest pozorne podobieństwo symboliki. Funkcję ze znakiem przeciwnym do $\Delta_r G$ nazywano kiedyś powinowactwem chemicznym i oznaczano odrębnym symbolem – literą A [8].

Dygresja matematyczno-fizyczna

W nauczaniu chemii, fizyki i matematyki wciąż zbyt rzadko korzysta się z powiązań między tymi przedmiotami, a w tym przypadku natura wręcz podaje nam gotowe analogie dydaktyczne. Oto bowiem z lekcji fizyki znane są uczniom relacje – na początek przedstawiane tylko graficznie – między drogą, prędkością, przyspieszeniem i czasem w ruchu prostoliniowym. Tematyka ta pozwala rozwinąć wiedzę niezbędną do rozumienia zależności między funkcją i jej kolejnymi pochodnymi w wielu innych sytuacjach – nawet na poziomie jakościowym czy choćby intuicyjnym, zanim pojawią się one explicite na lekcjach matematyki lub staną się przedmiotem późniejszych studiów na kierunku przyrodniczym.

Szczególnie przydatne w tym kontekście są pojęcia prędkości chwilowej – będącej matematycznie pochodną drogi po czasie oraz przyspieszenia chwilowego – pochodnej prędkości po czasie. Wiadomo z nauki i z codziennej praktyki, że sytuacji, w której ciało w ruchu po linii prostej porusza się coraz szybciej, odpowiada dodatnia wartość przyspieszenia chwilowego, gdy zaś zwalnia, wartość przyspieszenia chwilowego jest mniejsza od zera.

Ogólnie, nie tylko prędkość, ale i przyspieszenie chwilowe również może być niejednostajne, tj. zmieniać się w czasie. Gdy wartości chwilowej prędkości (szybkości liniowej) poruszającego się prostoliniowo obiektu wzrastają w czasie w coraz większym tempie, wykres $v(t)$ staje się coraz bardziej stromy – większe nachylenie tej funkcji oznacza wyż-

szą wartość chwilowego przyspieszenia. Zerowe nachylenie wykresu $v(t)$ w ruchu prostoliniowym wskazuje na zerowe przyspieszenie chwilowe, jakkolwiek prędkość chwilowa może być różna od zera. Sama prędkość jest względna i zależy od wyboru układu odniesienia, natomiast w układach inercjalnych określona zmiana wartości prędkości przekłada się jednoznacznie na wartość przyspieszenia.

Podobnie jak prędkość, funkcja G reagującego układu może przyjmować różne wartości, zaś jej zmiana ($\Delta_r G$) w określonym punkcie przebiegu procesu, odzwierciedlonym w postaci konkretnej wartości parametru ξ , wyraża bezpośrednio charakter tej zmienności – tak jak wartość przyspieszenia oddaje charakter zmian szybkości.

Zwróćmy uwagę na pewne ograniczenie analogii zmiennej czasowej z powyższego przykładu z lekcji fizyki oraz współrzędnej reakcji. Fakt, iż parametr ξ z definicji odnosi się do zmian ilości substancji, pozwala na opis termodynamiczny bez uwzględniania czynnika czasowego, a więc aspektów kinetycznych. W termodynamice daną „chwilą”/„momentem” w przebiegu reakcji nie jest zatem bezpośrednio jakiś punkt na osi czasu, ale stan układu powiązany z jego składem chemicznym w odniesieniu do stanu początkowego, reprezentowanego przez skład początkowy. W tym właśnie sensie – jako punkt na osi ξ – będziemy rozumieć określenie „aktualny stan układu”.

Oczywiście układ potrzebuje czasu, aby wychodząc ze stanu początkowego znalazł się w aktualnym stanie – i rozmaite układy reagentów na ogół różnią się od siebie pod względem czasu niezbędnego do przereagowania danej porcji substancji – lecz z termodynamicznego punktu widzenia nie ma znaczenia, ile trwało osiągnięcie aktualnej wartości współrzędnej reakcji. Zaletą takiego formalizmu jest ujednolicenie ujęcia termodynamicznego na reakcje biegnące z dowolnymi szybkościami.

Ujęcie elektrochemiczne równowag reakcji redoks

Dla procesów redoks stosuje się często równoważne termodynamicznie ujęcie [4-10, 14-16], w którym entalpię swobodną reakcji zastępuje siła elektromotoryczna (ΔE) ogniwa – rzeczywistego lub tylko fikcyjnego⁽⁴⁾ – zestawionego z dwóch półogniw, reprezentujących reagujące układy redoks, natomiast standardową entalpię swobodną reakcji – standardową siłą elektromotoryczną tego ogniwa, ΔE^0 . Jej wartość stanowi różnicę potencjałów standardowych układów redoks, wybranych tak, aby składały się na reakcję sumaryczną. Potrzebną do obliczeń zależność otrzymujemy formalnie przez podzielenie obu stron równania na $\Delta_r G$ przez ujemny iloczyn liczby wymienianych elektronów (n) i stałej Faradaya (F):

$$\Delta_r G / (-n \cdot F) = \Delta_r G^0 / (-n \cdot F) - [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln Q$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - [(R \cdot T) / (n \cdot F)] \cdot \ln Q$$

przy czym wykorzystano relacje: $\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ oraz $\Delta_r G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$.

Warunkiem samorzutności reakcji jest dodatnia wartość siły elektromotorycznej ogniwa, w którym biegnie ona



John Frederic Daniell (1790-1845) – chemik i fizyk angielski oraz elementy konstrukcji ogniwa jego autorstwa z 1836 r., zachowane jako eksponat muzealny (wystawa w National Museum of American History, Washington, DC, USA). Źródła obrazów – domena publiczna: https://en.wikipedia.org/wiki/John_Frederic_Daniell#/media/File:John_Frederic_Daniell.jpg, <https://picryl.com/media/cruikshank-trough-battery-1801-and-daniell-cell-batteries-1836-c46607>

jako reakcja sumaryczna: $\Delta E > 0$. Podobnie jak $\Delta_r G$, aktualna wartość ΔE ogniwa jest miarą oddalenia układu od stanu równowagi, zatem w stanie równowagi siła elektromotoryczna wynosi zero: $\Delta E = 0$. Wynikają stąd wzajemne relacje między ΔE^0 oraz stałą równowagi reakcji:

$$\Delta E^0 = [(R \cdot T)/(n \cdot F)] \cdot \ln K$$

$$K = \exp[(n \cdot F \cdot \Delta E^0)/(R \cdot T)]$$

Pamiętajmy, iż podobnie jak sama wartość stałej równowagi, także wartość ΔE^0 jest funkcją temperatury.

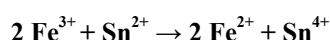
Ujęcie procesów redoks w roztworach wodnych jako sumarycznych reakcji w ogniach elektrochemicznych, w ostatnich latach raczej pomijane w dydaktyce chemii na poziomie szkoły średniej, może być zaskoczeniem dla uczniów, ale pozwala na wygodne porównywanie układów redoks pod względem tendencji do reagowania ze sobą. W nauce szkolnej rozważanie zmian siły elektromotorycznej ogniwa okazuje się prostsze niż podejście oparte bezpośrednio na analizie zmienności funkcji G i ma też walor praktyczny, zwłaszcza że dla wielu układów siła elektromotoryczna dostępna jest bezpośredniemu pomiarowi [6].

Na potrzeby obliczeń termodynamicznych rozważa się wyidealizowane ogniwo, w którym pomiędzy przestrzeniami półogniw brak jest połączeń w formie kluczy elektrolitycznych lub półprzepuszczalnych membran, czyli nie występują potencjały dyfuzyjne. W praktyce jednak, w takich ogniwach, w których poszczególne elektrody muszą być zanurzone w różnych roztworach, obecność membrany lub klucza jest konieczna, aby zamknięty został cały obwód elektryczny.

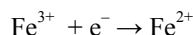
Fakt podobieństwa procesu redoks, zachodzącego w ogniwie galwanicznym, do reakcji chemicznej, przebiegającej w roztworze, pozwala na stosowanie w obu sytuacjach wzajemnie równoważnych opisów z pomocą wspólnego aparatu matematycznego. Wartościowe ujęcia tej tematyki znajdziemy w starszej literaturze dydaktycznej

dla szkół [8, 10] oraz w licznych przystępnych pracach na poziomie akademickim [4-7, 10, 11, 14-18].

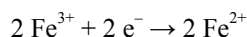
Jako materiał wprowadzający rozważmy klasyczną reakcję wymiany elektronów pomiędzy prostymi jonami w roztworze wodnym [16-18]:



Powyższy proces redoks można zinterpretować jako efekt wypadkowy dwóch odrębnych reakcji, zapisanych w formie równań półokwowych:



przy czym dla poprawnego bilansu materiałowo-ładunkowego równania reakcji sumarycznej pierwsze z równań półokwowych musi być pomnożone przez czynnik 2:



Jakkolwiek rozważaną reakcję przeprowadza się zazwyczaj na drodze bezpośredniego kontaktu reagentów (na gorąco w środowisku mocno kwaśnym [17]), można przyjąć, że równania te stanowią jednocześnie zapis reakcji elektrodowych, zachodzących w odpowiednich półogniwach. Przykładem pojedynczego półogniwa byłaby w tym przypadku elektroda platynowa zanurzona w roztworze zawierającym jedną z powyższych par redoks: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ lub $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. W ogólności, procesy utlenienia oraz redukcji mogą być reprezentowane przez reakcje elektrodowe rzeczywistych lub wirtualnych półogniw.

Dla każdej z reakcji wymiany ładunków elektrycznych między jonami i metalem ustalają się lokalne (tj. na danej elektrodzie) równowagi redoks, którym odpowiadają różne wartości potencjału elektrycznego [14]. Różnica potencjałów pomiędzy dwoma półogniwami (ΔE) sprawia, że złożone z nich ogniwo posiada określoną siłę elektromotoryczną, $\text{SEM} = \Delta E$.

Różna od zera aktualna wartość SEM świadczy o oddaleniu reakcji sumarycznej całego ogniwa od stanu równowagi. Zgodnie z obecnie stosowaną konwencją, jeśli zestawimy ogniwo wykazujące $SEM > 0$, to reakcja półogniwa o wyższym potencjale będzie zachodziła samorzutnie jako proces redukcji, zaś reakcja półogniwa o niższym potencjale – jako proces utleniania.

W ten sposób, projektując ogniwo o oczekiwanej dodatniej wartości SEM – na podstawie wiedzy o potencjałach standardowych półogniw oraz założenia o aktualnych aktywnościach reagentów, reprezentujących pary redoks zaangażowane w proces wypadkowy w całym ogniwie – ustalamy jednocześnie równanie przebiegającej samorzutnie reakcji sumarycznej [5, 16]. Przy rozważaniu niesamorzutnej reakcji odwrotnej otrzymalibyśmy wynik w postaci przewidywanej $SEM < 0$, gdyż wówczas bieguny tak zaprojektowanego ogniwa miałyby przeciwne znaki [14].

Podstawowym równaniem do dalszych rozważań jakościowych i ilościowych będzie wyrażenie na wartość aktualnej siły elektromotorycznej ogniwa jako różnicy aktualnych potencjałów półogniw (każdorazowo opisanych wzorami Nernsta):

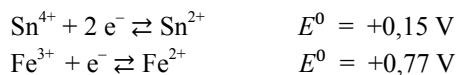
$$\Delta E = E_{\text{utl}}^0 - E_{\text{red}}^0 - [(R \cdot T)/(n \cdot F)] \cdot \ln Q$$

przy czym $E_{\text{utl}}^0 - E_{\text{red}}^0 = \Delta E^0$, gdzie E_{utl}^0 i E_{red}^0 są potencjałami standardowymi (tj. charakteryzują półogniwa, w których substancje uczestniczące w procesie redoks znajdują się w swoich stanach standardowych) układów redoks reagujących jako odpowiednio: utleniacz i reduktor, zaś Q to iloraz zakładanej reakcji sumarycznej.

Jak pamiętamy, w wyrażeniach takich jak wzór Nernsta, zawierających iloraz reakcji powinny występować aktywności drobin [14], natomiast w uproszczonych, mniej dokładnych obliczeniach są one na ogół zastępowane stężeniami molowymi. Z drugiej strony, wielkości wyznaczone doświadczalnie w pomiarach elektrochemicznych, np. pH, rzeczywiście zależą bezpośrednio od aktywności, co jest jedną z zalet metod elektrochemicznych [6, 7].

Komentarza wymaga kwestia parametru „ n ” w powyższych zależnościach: jest to liczba elektronów, która jest wymieniana między układami redoks w pełnej, zbilansowanej reakcji sumarycznej, a nie w samych pojedynczych reakcjach półogniowych, niepowiązanych jeszcze wzajemną relacją stechiometryczną [16]. Zatem w niniejszym przykładzie $n = 2$.

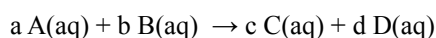
Potencjały standardowe rozważanych powyżej par redoks, reprezentowanych przez odpowiednie półogniwa, w temperaturze 298 K wynoszą [16]:



Różnica między wyższą i niższą z powyższych wartości, ΔE^0 jest równa 0,62 V. Tyle samo wynosiłaby siła elektromotoryczna ogniwa, ΔE , złożonego z obu tych półogniw dla jednostkowych aktywności każdego z jonów (stany standardowe), gdyż wówczas $Q = 1$, zatem $\ln Q = 0$. Dodatnia aktualna wartość SEM takiego ogniwa wskazuje

na jego oddalenie od stanu równowagi, toteż podczas pracy ogniwa rozpocząłby się samorzutny proces redoks, w którym jony Sn^{2+} ulegałyby utlenieniu do Sn^{4+} przez jony Fe^{3+} , redukując się do Fe^{2+} . W tym przypadku, w celu umożliwienia pracy rzeczywistego ogniwa, konieczna byłaby obecność klucza elektrolitycznego. Wymiana elektronów manifestowałaby się przepływem prądu w przewodniku metalicznym w zewnętrznym obwodzie elektrycznym [16-18].

Ogólnie, dla indywiduów znajdujących się w fazie roztworu wodnego i reagujących wg schematycznego równania [11]:



iloraz reakcji dany jest wyrażeniem:

$$Q = ([\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d) / ([\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b)$$

Zmiany stężeń reagentów w przebiegu reakcji redoks mają istotny wpływ na aktualną wartość Q , a zarazem wartość ΔE .⁽⁵⁾ W miarę postępu przemiany chemicznej, wartości potencjałów obu układów redoks stają się coraz bliższe sobie, toteż ich różnica maleje [16-18].

W omawianym przykładzie, wskutek reakcji chemicznej między jonami Fe^{3+} i Sn^{2+} , stężenia wszystkich jonów, a jednocześnie także ich aktywności, ulegają zmianie: zmniejszają się one dla substratów – jonów cyny(II) oraz żelaza(III), a zwiększają dla produktów – jonów cyny(IV) i żelaza(II) [16-18]. Aktualny skład reagującego układu reprezentuje iloraz reakcji $Q(\xi)$ na danym etapie przemiany:

$$Q(\xi) = \{[\text{Sn}^{4+}]_{\xi} \cdot ([\text{Fe}^{2+}]_{\xi})^2\} / \{[\text{Sn}^{2+}]_{\xi} \cdot ([\text{Fe}^{3+}]_{\xi})^2\}$$

gdzie w ramach przyjętego uproszczenia występują stężenia molowe jonów [16].

Na przykład, jeśli w tej samej objętości roztworu, dla jednostkowych wartości początkowych aktywności wszystkich reagentów, aktywność jonów Sn^{2+} spadła wskutek reakcji o wartość 0,4 mol/dm³, tj. obniżyła się do odpowiadającej w przybliżeniu nowemu stężeniu równemu 0,6 mol/dm³, to zgodnie ze stechiometrią reakcji stężenie jonów Fe^{3+} zmniejszyło się o 0,8 mol/dm³, czyli osiągnęło 0,2 mol/dm³. Równocześnie musiały wzrosnąć stężenia produktów: jonów Sn^{4+} do wartości 1,4 mol/dm³, zaś jonów Fe^{2+} do 1,8 mol/dm³.

Zatem w przybliżeniu z użyciem stężeń możemy oszacować, iż iloraz reakcji zmienił się od wartości $Q = 1$ do wartości $Q' = (1,4 \cdot 1,8^2) / (0,6 \cdot 0,2^2) = 189$, z czym wiąże się nowa wartość różnicy potencjałów, $\Delta E'$:

$$\begin{aligned} \Delta E' &= E_{\text{utl}}^0 - E_{\text{red}}^0 - [(R \cdot T)/(n \cdot F)] \cdot \ln Q' \\ &= 0,62 - [(R \cdot T)/(2F)] \cdot \ln 189 \end{aligned}$$

W temperaturze 298 K wynosi ona ok. 0,55 V.

Jeśli termodynamicznie ścisła wartość ΔE w pewnym momencie stanie się równa 0, oznacza to osiągnięcie stanu równowagi. Jest to moment, do którego przebiega reakcja redoks; odtąd stężenia substratów i produktów nie ulegają już dalszej zmianie. Tym samym również iloraz reakcji pozostaje dalej stały. Dla $\Delta E = 0$, równowagowy

iloraz reakcji $Q(\xi_{\text{równ}})$ przyjmuje wartość stałej równowagi reakcji K , stąd otrzymujemy związek:

$$E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}} = [(R \cdot T)/(n \cdot F)] \cdot \ln K$$

Zamieniając logarytmy naturalne na dziesiętne oraz zakładając temperaturę równą 298 K, dochodzimy do znanych wyrażen (dla potencjałów wyrażonych w voltach):

$$E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}} = (0,059/n) \cdot \log K$$

$$\log K = [n \cdot (E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}})] / 0,059$$

$$K = 10^{[n \cdot (E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}})] / 0,059}$$

Na ogół interesować będzie nas głównie rząd wielkości stałej równowagi, toteż w celu ułatwienia oszacowań można dokonać jeszcze jednego przybliżenia, mianowicie:

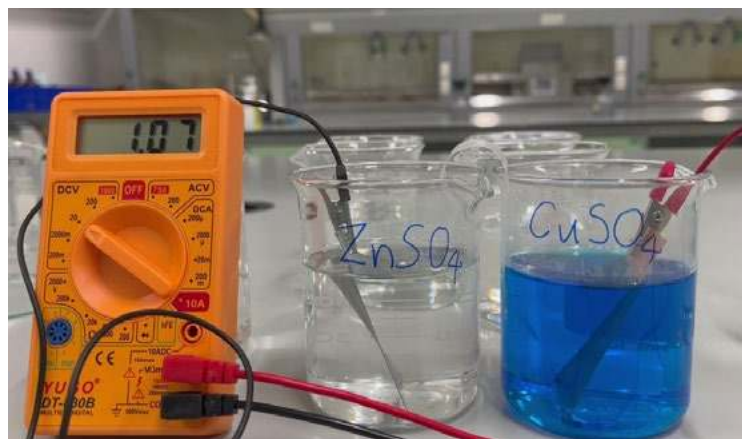
$$K = 10^{[n \cdot (E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}})] / 0,059} = (10^{1/0,059})^{[n \cdot (E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}})]} \approx (10^{17})^{[n \cdot (E^0_{\text{utl}} - E^0_{\text{red}})]}$$

Widzimy, iż w sytuacji, gdy między wybranymi układami redoks istnieje w danych warunkach niezerowa początkowa różnica potencjałów, to zawsze możliwe jest samorzutne podążanie w kierunku stanu równowagi, przy czym przebieg reakcji zgodny z zapisanym, konwencjonalnym równaniem sumarycznym: substraty $\rightarrow$ produkty jest jednoznaczny z warunkiem $\Delta E > 0$. Ogólnie, gdy początkowo dodatnia wartość ΔE osiąga zero, nie oznacza to, że reakcja kończy się z powodu całkowitego przekształcenia się substratów w produkty, lecz że układ znalazł się w równowadze. Wartość stałej równowagi zależy zaś wykładniczo od iloczynu wartości różnicy potencjałów standardowych ΔE^0 reagujących ze sobą układów redoks i liczby wymienianych elektronów.

Zauważmy więc, iż np. dla $\Delta E = 59$ mV, stała K jest rzędu 10^n , z kolei dla $\Delta E = 590$ mV szacujemy, że $K \approx (10^{10})^n$, czyli 10 miliardów podniesione do potęgi n . Przy porównywaniu reakcji o takiej samej wartości ΔE^0 , lecz charakteryzowanych różnymi liczbami wymienianych elektronów: $n = 1$ oraz $n = 2$, w drugim przypadku wartość stałej równowagi będzie wyższa prawie 10^{17} razy.

Dla niniejszej reakcji w temperaturze 298 K stała równowagi $K = 10^{21}$. Jest to bardzo duża wartość, wskazująca na dominujący w stanie równowagi udział produktów reakcji, tj. jonów Sn^{4+} oraz Fe^{2+} [16-18]. Na tę ogromną wartość stałej K przekłada się bardzo ujemna wartość $\Delta_r G^0 = -119,7$ kJ. W przypadku tak ogromnych wartości stałej K nie ma ona już wprawdzie ilościowego sensu fizykochemicznego (obliczonych wg niej równowagowych stężeń substratów nie potwierdzimy analitycznie), lecz informuje o praktycznie 100-procentowym przereagowaniu substratów w produkty [4, 5, 8, 9, 13]. Minimum na krzywej $G(\xi)$, czyli punkt $G(\xi_{\text{równ}})$, leży wtedy niezwykle blisko składu reprezentowanego przez same produkty i równowagowe stężenia substratów byłyby praktycznie niewykrywalne. Zwyczajowo mówimy o równowadze przesuniętej zdecydowanie „na prawo” lub reakcji przebiegającej „do końca” [4, 5, 8, 9, 13].

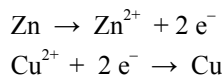
Skrajnie mała wartość K wskazuje z kolei na niemierzalne ilości produktów – praktycznie nie wytwarzają się one



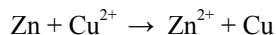
Demonstracyjne ogniwo Daniella. (Zwróćmy uwagę na pasek bibulki, łączący roztwory w obu zlewkach, który pełni rolę klucza elektrolitycznego.) Foto – commons.wikimedia.org

z substratów. Przykładowo: wypieraniu wodoru z kwasów przez metaliczne srebro odpowiadałaby standardowa siła elektromotoryczna ogniwa równa $\Delta E^0 = -0,799$ V [16] (potencjał standardowy układu H^+/H_2 minus potencjał standardowy układu Ag^+/Ag), a wtedy dla 2-elektronowego procesu redoks $\Delta_r G^0$ wynosiłaby 154,18 kJ, co daje wartość stałej równowagi rzędu 10^{-27} .

Inny typowy eksperyment prezentowany na lekcjach chemii dotyczy pokrywania się miedzią blaszki cynkowej zanurzonej w roztworze siarczanu(VI) miedzi(II). Rozwinięciem tego doświadczenia jest zbudowanie ogniwa Daniella i analiza procesów zachodzących na elektrodach ogniwa [8]. W obu tych układach zachodzą reakcje redoks: utlenianie cynku metalicznego do jonów Zn^{2+} oraz redukcja jonów miedzi Cu^{2+} do miedzi metalicznej:



W roztworze siarczanu(VI) miedzi(II) blaszka cynkowa pokrywa się czerwonym nalotem metalicznej miedzi. W pracującym ogniwie Daniella, zbudowanym z dwóch półogniw $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ ($E^0 = -0,76$ V) oraz $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ ($E^0 = -0,34$ V), połączonych przewodnikiem prądu elektrycznego, reakcje przeniesienia ładunku, składające się na wypadkowy proces redoks, są rozdzielone przestrzennie i można zaobserwować ubywanie cynku jako materiału elektrody w jednym półogniwie oraz zwiększanie się masy miedzi na elektrodzie w drugim półogniwie. Parametry termodynamiczne reakcji sumarycznej [6, 16]:



wynoszą: $\Delta E^0 = 1,10$ V, $\Delta_r G^0 = -212,3$ kJ, $K \approx 10^{37}$, co jest zgodne z doświadczalnym faktem praktycznie całkowitej przemiany substratów w produkty [16, 18].

Pamiętajmy:

- Nawet jeśli $\Delta E^0 < 0$ lub $\Delta E^0 = 0$, to może zachodzić albo dana reakcja redoks, albo do niej odwrotna, o ile tylko $\Delta E \neq 0$. Skład układu w stanie równowagi zależy zaś od wartości ΔE^0 i od początkowych ilości reagentów.

- O ile wynik obliczeń w postaci $\Delta E < 0$ wyklucza przebieg reakcji w zakładanym kierunku i dopuszcza możliwość przebiegu reakcji odwrotnej, to dla jakiegokolwiek reakcji teoretyczne spełnienie warunku $\Delta E > 0$ nie gwarantuje, że w zakładanym kierunku będzie ona zachodziła wystarczająco szybko [6, 10].
- Wartość $\Delta E = 0$ uzyskana już dla stanu początkowego z obliczeń termodynamicznych sugeruje, że ustalając parametry wyjściowe praktycznie trafiliśmy w stan równowagi.
- W rzeczywistym pomiarze elektrochemicznym, obserwowana aktualnie zerowa lub bliska zeru wartość siły elektromotorycznej może mieć także inne, nietermodynamiczne przyczyny, np. związane z małą szybkością reakcji elektrodowych.

Kontynuacja omówionej tu tematyki nastąpi w kolejnym artykule, w którym zaprezentujemy analizę termodynamiczną wspomnianych wcześniej prób Tollensa i Trommera wobec jonów mrówczanowych.

Uwagi dodatkowe i komentarze

(1) Jeszcze bardziej ekscytująca jest sytuacja odwrotna, w której jakieś zjawisko zostaje stwierdzone pomimo negatywnego stanowiska dotychczasowych teorii – tak właśnie wyglądają okoliczności niespodziewanego i zazwyczaj znaczącego odkrycia!

(2) Bardzo ważny jest fakt bezwymiarowości ilorazu reakcji. Wartość Q , logarytmowana podczas obliczeń, nie ma jednostki, gdyż formalnie wszystkie wartości aktywności składników są dzielone przez odpowiednie wartości standardowe, toteż jednostki się znoszą. Aktualne ciśnienia lub stężenia użyte do obliczeń nie mogą być wyrażone w dowolnych jednostkach, ale określonych przez przyjęty sposób wyrażania stanu standardowego, np.: stężenie substancji rozpuszczonej w molach na kg rozpuszczalnika lub (dopuszczalne w praktyce dla roztworów wodnych) molałach na dm^3 roztworu, zaś ciśnienie gazu w barach ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) [4, 5, 16].

(3) Samo pojęcie mieszania jest uczniom doskonale znane – można zatem odwołać się do zjawiska mieszania się gazów, będącego procesem samorzutnym i niewymagającym przebiegu reakcji chemicznej. Występowanie mieszania ma znaczenie ogólniejsze niż tylko ułatwienie wzajemnego kontaktu drobin substancji reagujących chemicznie lub oddziałujących fizycznie (a więc zdecydowanie wykracza poza zjawiska kinetyczne) [4].

(4) Podczas próby realizacji jakiegś pomyślanej reakcji w rzeczywistym ogniwie, problemem bywa skonstruowanie odpowiednich elektrod, zapewniających przebieg procesów elektrodowych obu półogniw. Np. typowo

fikcyjnym, nie do zrealizowania w praktyce, jest półogniwo składające się ze stałej siarki, pozostającej w kontakcie z kwaśnym roztworem wodnym i gazowym siarkowodorem, które mimo to ma jednak termodynamicznie ściśle zdefiniowany potencjał standardowy [14].

(5) Podczas pracy rzeczywistego ogniwa pobór prądu zawsze zaburza równowagę procesów wymiany ładunków na każdym z półogniw – mówimy o zjawisku polaryzacji elektrod [14]. Dlatego z termodynamicznego punktu widzenia pomiar siły elektromotorycznej ogniwa na danym etapie reakcji sumarycznej powinien każdorazowo odbywać się w warunkach braku przepływu prądu i po odzyskaniu przez oba półogniwa stanów równowagi w odniesieniu do ich reakcji potencjałotwórczych. Zauważmy przy tym, że dla pracującego ogniwa, obciążonego dostatecznie dużym oporem zewnętrznym, natężenie prądu elektrycznego może być bardzo niskie i wówczas globalne zmiany stężeń reagentów, spowodowane biegnącą reakcją, zachodzą w długim czasie. Natomiast w przypadku bezpośredniej reakcji redoks, przebiegającej po zmieszaniu reagentów we wspólnym roztworze, zmiany ich stężeń mogą być stosunkowo szybkie praktycznie w całej objętości układu reagującego.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Damian Mickiewicz, *Dziwny peptyd i dziwny aldehyd*, Chemia w Szkole, 2024, nr 6, 46-50. Dostępne także online: <https://dmchemik.pl/artykuly/dziwny-peptyd-i-dziwny-aldehyd>
- [2] Damian Mickiewicz, *Próba Trommera – fakty i mity*, Chemia w Szkole, 2018, nr 1, 30-35. Dostępne także online: <https://biomist.pl/chemia/proba-trommera-fakty-mity/7284>
- [3] *Kwas mrówkowy i próba Trommera oraz Tollensa*, Portal Popularnonaukowy Biomist: <https://www.youtube.com/watch?v=ddjE5dksyE&t=793s>
- [4] Marek Orlik, *O siłach napędowych w przyrodzie – koncepcje, interpretacje i nieporozumienia*, Wiadomości Chemiczne, 2023, 77 (1-2), 1-34.
- [5] Waldemar Ufnalski, *Równowagi chemiczne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- [6] Peter Wiliam Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [7] Peter Wiliam Atkins, Julio de Paula, *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2016.
- [8] Anna Galska-Krajewska, Krzysztof M. Pazdro, *Dydaktyka chemii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1990.
- [9] Krzysztof M. Pazdro, *Chemia dla licealistów. Kinetika i termodynamika chemiczna*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1997.
- [10] Marian Langner, *Reakcje utleniania i redukcji w nauczaniu chemii*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1982.
- [11] Bartosz Gryszakowski, *Entalpia swobodna i kierunek reakcji chemicznej*, Open AGH e-podręczniki, dostępne online: <https://epodreczniki.open.agh.edu.pl/handbook/29/module/559/reader>
- [12] Zbigniew Kęcki, *Struktura energetyczna substancji i reakcje chemiczne*, Wiadomości Chemiczne, 1984, 38, 17-29.
- [13] Zbigniew Kęcki, *Czy reakcje mogą być chemicznie nieodwracalne*, Wiadomości Chemiczne, 1986, 40, 849-855.
- [14] Waldemar Ufnalski, *Elementy elektrochemii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1996.
- [15] Jadwiga Demichowicz-Pigoniowa, *Obliczenia fizykochemiczne*, Wyd. II popr. i uzup., oprac. Andrzej Olszowski, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2003.
- [16] *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, praca zbiorowa pod red. Zbigniewa Galusa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1996.
- [17] Andrzej Cygański, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1994.
- [18] Adam Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej. Część 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap III

Zadania teoretyczne

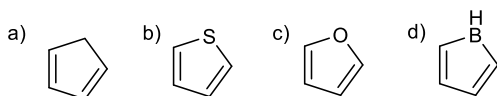
ZADANIE 1

Aromatyczność kontra reaktywność

Energia stabilizacji aromatycznej (lub energia rezonansu) to różnica pomiędzy energiami struktury ze zlokalizowanymi wiązaniami podwójnymi a struktury związku ze zdelokalizowanymi elektronami. Np. dla benzenu jest to różnica pomiędzy energią hipotetycznego układu zawierającego trzy wiązania pojedyncze C-C oraz trzy wiązania podwójne C=C, a układu ze zdelokalizowanymi elektronami i wynosi ona ok. 151 kJ/mol (dodatnia wartość oznacza stabilizację struktury ze zdelokalizowanymi elektronami).

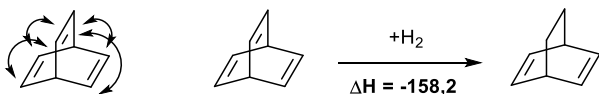
Polecenia:

- a. Poniżej przedstawiono cztery związki chemiczne oraz cztery wartości energii rezonansu. Przyporządkuj wartości energii rezonansu do odpowiednich związków chemicznych. Dla każdego związku uzasadnij swoje przyporządkowanie na podstawie jego właściwości albo różnic z innym związkiem z tej listy.



Wartości energii rezonansu: 1) 51,5 kJ/mol; 2) 65,3 kJ/mol; 3) -100,4 kJ/mol; 4) 0,0 kJ/mol.

Jednym z efektów stabilizacji aromatycznej benzenu jest stosunkowo wysoka wartość entalpii wyczerpującego/całkowitego uwodornienia benzenu (-207,9 kJ/mol) względem na przykład wartości entalpii uwodornienia cykloheksenu (-120,1 kJ/mol). W 1957 roku naukowcy zasugerowali, że bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trien może mieć bardzo wysoką energię rezonansu w związku z przestrzennym nakładaniem się jego orbitali *p* jak na rysunku poniżej:

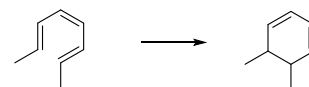


Znaleziona w późniejszych latach eksperymentalna wartość entalpii uwodornienia tego związku do bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-dienu wynosi -158,2 kJ/mol.

- b. Na podstawie tych danych odpowiedz na pytanie, czy struktura bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trien jest stabilizowana czy destabilizowana przez sprzężenie pomiędzy

wszystkimi jego elektronami *p* i czy w związku z tym można uznać, że 6 elektronów *p* jest zdelokalizowane na cały układ, czy raczej jest to związek zawierający trzy izolowane wiązania podwójne?

Podczas ogrzewania (2E,4Z,6E)-okta-2,4,6-trien powstaje cis-5,6-dimetylocykloheksan-1,3-dien w reakcji:



- c. Dla substratu tej reakcji przygotuj schematyczne rysunki sześciu orbitali molekularnych o najniższych energiach powstałych z orbitali typu *p* wraz z obsadzeniem ich elektronami. Podpisz orbitale HOMO oraz LUMO.
- d. Narysuj wzór produktu uwzględniając stereochemię.
- e. Na podstawie schematów orbitali zaproponuj, czy prawidłowym mechanizmem tej reakcji jest obrót konrotacyjny czy dysrotacyjny. Odpowiedź krótko uzasadnij
- f. Podaj z jakiego substratu należy wyjść, aby w analogicznej reakcji zsyntetyzować trans-5,6-dimetylocykloheksan-1,3-dien, zakładając taki sam mechanizm reakcji. Podaj nazwę tego substratu, narysuj jego schemat i krótko uzasadnij odpowiedź.

ZADANIE 2

Związki cyrkonu

Cyrkon pozyskuje się przede wszystkim z krzemianu $ZrSiO_4$, który domieszkowany jest krzemianem innego metalu **Me**. W wyniku reakcji 1,000 g mieszaniny krzemianu $ZrSiO_4$ z krzemianem $MeSiO_4$ otrzymuje się mieszaninę (0,6753 g) tlenków, których stosunek mas molowych

$\frac{M_{(ZrO_2)}}{M_{(MeO_2)}} = 0,5854$. W dalszym etapie, tlenek cyrkonu w re-

akcji z CCl_4 w temperaturze 770 K przeprowadza się w chlorki, które następnie redukuje się magnezem w temperaturze 1420 K do metalicznego cyrkonu. Cyrkon roztwarza się w wodzie królewskiej i kwasie fluorowodorowym. Podstawowym związkiem cyrkonu jest $ZrCl_4$, który jest prekursorem wielu kompleksów. Do najbardziej znanych i komercyjnie dostępnych kompleksów cyrkonu zaliczamy $Zr(L)_2Cl_2$, który zawiera ligand **L** zbudowany z węgla i wodoru. Z rozkładu 1,000 g kompleksu otrzymano CO_2 i H_2O ,

których stosunek objętości $\frac{V_{(CO_2)}}{V_{(H_2O)}} = 2$, natomiast chlorki

z tej samej próbki wytrącono poprzez dodanie roztworu

AgNO_3 , co dało 980,8 mg osadu. W widmie ^1H i ^{13}C NMR zarejestrowanym dla $\text{Zr}(\text{L})_2\text{Cl}_2$ obserwujemy w obu przypadkach tylko jeden singlet.

Polecenia:

- Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal metal **Me**, który stanowi domieszkę krzemianu cyrkonu.
- Na podstawie odpowiednich obliczeń określ zawartość procentową krzemianu cyrkonu w mieszaninie.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji roztworzenia cyrkonu w wodzie królewskiej.
- Na podstawie odpowiednich obliczeń zidentyfikuj **ligand L** oraz zaproponuj jego strukturę.

Po dodaniu do ZrCl_4 (2,00 g), LiBH_4 (0,75 g) i 40 cm³ eteru dietylowego, mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 minut. Po reakcji lotny **produkt przejściowy A** oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując odbieralnik schłodzony do temperatury -196°C . Otrzymany destylat ogrzano do temperatury -78°C i dodano trimetylofosfinę (2,6 cm³, $d = 0,872 \text{ g/cm}^3$), następnie całość mieszano w tych warunkach przez 1 godzinę. Z otrzymanej mieszaniny wydzielono **produkt uboczny B** przez sublimację, natomiast pozostałość poddano ekstrakcji pentanem w temperaturze 0°C . Otrzymane ekstrakty zatężono i schłodzono do temperatury -20°C , co umożliwiło wydzielenie **głównego produktu reakcji C** w ilości 0,580 g. Analiza elementarna **produktu przejściowego A** wykazała następujący skład: $\text{Zr} - 60,58\%_{\text{mas.}}$, $\text{B} - 28,71\%_{\text{mas.}}$, $\text{H} - 10,71\%_{\text{mas.}}$.

W widmie ^1H NMR zarejestrowanym dla roztworu **A** (w temperaturze 0°C) obserwujemy kwartet o jednakowej intensywności wszystkich linii. W widmie ^{11}B NMR zarejestrowanym w tych samych warunkach obserwujemy kwintet o stosunku intensywności 1:4:6:4:1. Natomiast w widmie ^{11}B NMR zarejestrowanym w -60°C zamiast kwintetu zaobserwowano dwa sygnały, kwartet (1:3:3:1) i dublet, wyraźnie różniące się stałą sprzężenia. Zaobserwowane różnice w widmach NMR w różnych warunkach jednoznacznie potwierdziły badania rentgenostrukturalne prowadzone w temperaturze -160°C , które wykazały obecność w związku **A** mostkowych wiązań $-\text{H}-$ i terminalnych wiązań $-\text{H}$ przy ich stosunku 3:1.

Analiza elementarna **produktu ubocznego B** wykazała następujący skład: $\text{C} - 40,08\%_{\text{mas.}}$, $\text{P} - 34,45\%_{\text{mas.}}$, $\text{H} - 13,45\%_{\text{mas.}}$, $\text{B} - 12,02\%_{\text{mas.}}$. Natomiast w widmie $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR z odsprzęganiem protonów zarejestrowanym dla roztworu **B** obserwujemy jeden kwartet (1:1:1:1).

Dla **produktu głównego C** analiza elementarna wykazała następujący skład: $\text{Zr} - 44,30\%_{\text{mas.}}$, $\text{C} - 17,50\%_{\text{mas.}}$, $\text{P} - 15,04\%_{\text{mas.}}$, $\text{B} - 13,12\%_{\text{mas.}}$, $\text{H} - 10,04\%_{\text{mas.}}$. W widmie ^1H NMR zarejestrowanym (w 0°C) dla roztworu produktu **C** obserwujemy cztery multiplety: (1) przy 3,96 ppm triplet (1:2:1) o stałej sprzężenia $J = 14,0 \text{ Hz}$, (2) i (3) odpowiednio przy 1,87 i 1,05 ppm dwa kwartety o jednakowym stosunku intensywności (1:1:1:1), (4) przy 1,00 ppm triplet o stosunku intensywności 1:2:1 i stałej sprzężenia $J = 3,0 \text{ Hz}$. Stosu-

nek intensywności tych sygnałów $I_1:I_2:I_3:I_4 = 3 : 8 : 12 : 18$. W widmie ^{11}B NMR (w 0°C) obserwujemy dwa kwintety przy $-12,5$ i $-9,8 \text{ ppm}$ o stosunku intensywności 1:4:6:4:1, natomiast w widmie $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR z odsprzęganiem od protonów (w 0°C), obserwujemy dwa singlety przy tych samych przesunięciach, stosunek całek tych sygnałów wynosił 3/2. W widmie $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR z odsprzęganiem od protonów (w 0°C) obserwujemy singlet przy $-21,2 \text{ ppm}$.

Uwaga! W opisie danych NMR nie uwzględniono ewentualnych sygnałów wynikających ze sprzężeń z izotopem ^{10}B (19,6%, $I = 3$) i ^{13}C (1,1%, $I = 1/2$).

Polecenia:

- Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal wzór sumaryczny produktu pośredniego **A**.
- Zaproponuj strukturę (z uwzględnieniem wiązań mostkowych i terminalnych) produktu pośredniego **A**. Wyjaśnij różnice pomiędzy wynikami badań spektroskopowych (NMR) prowadzonych dla roztworu w różnych temperaturach i badań rentgenostrukturalnych w ciele stałym.
- Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal wzór sumaryczny i zaproponuj strukturę produktu ubocznego **B**.
- Na podstawie odpowiednich obliczeń oraz wcześniejszej analizy produktu pośredniego **A**, ustal wzór sumaryczny i zaproponuj strukturę (z uwzględnieniem wiązań mostkowych i terminalnych) produktu **C**.
- Na dowolnym przykładzie omów wiązania mostkowe – $\text{H}-$ występujące w produkcie pośrednim **A** i produkcie **C**.
- Zapisz równania reakcji prowadzące kolejno do produktu pośredniego **A** i mieszaniny produktów **B** i **C**. Oblicz wydajność reakcji otrzymywania produktu **C**.

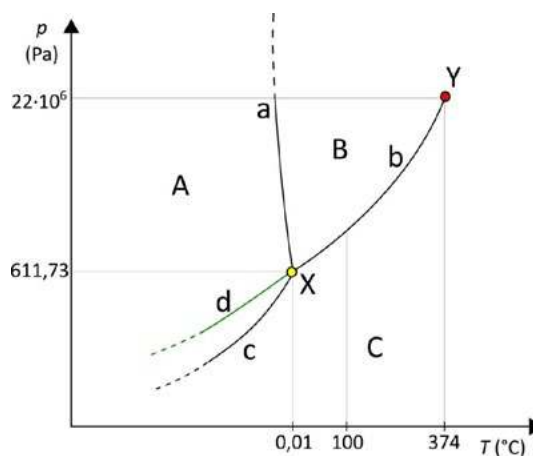
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{H} - 1,008$; $\text{B} - 10,811$; $\text{C} - 12,010$; $\text{O} - 16,000$; $\text{Si} - 28,085$; $\text{P} - 30,973$; $\text{Cl} - 35,453$; $\text{Zr} - 91,224$; $\text{Ag} - 107,868$.

Dane spektroskopowe (NMR), izotopów, których sygnały i sprzężenia rozpatrujemy w zadaniu: ^1H (99,9%, $I = 1/2$), ^{11}B (80,4%, $I = 3/2$), ^{31}P (100%, $I = 1/2$)

ZADANIE 3

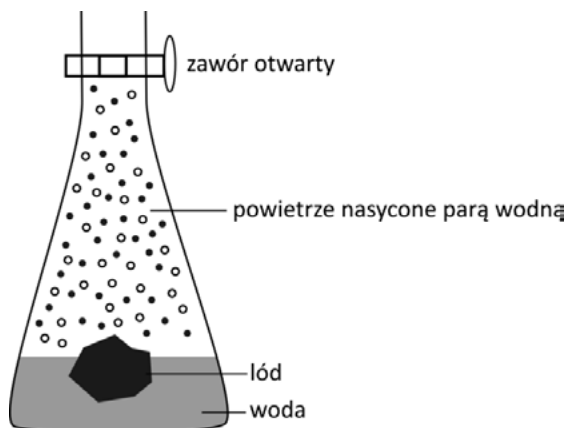
Równowagi fazowe i struktura cząsteczek

Poniższy rysunek przedstawia diagram fazowy wody:



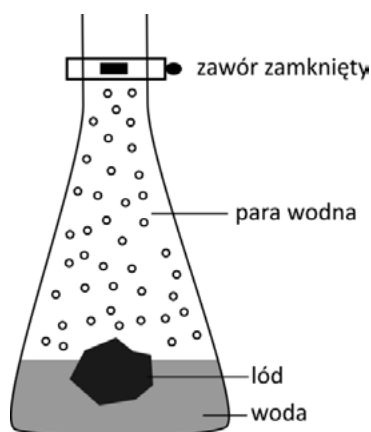
Polecenia:

- Wskaż na powyższym diagramie obszary odpowiadające poszczególnym stanom skupienia wody i wyjaśnij sens fizyczny poszczególnych odcinków krzywych, narysowanych linią ciągłą, oraz zaznaczonych punktów.
- W naczyniu przedstawionym na poniższym rysunku umieszczono mieszaninę wody i lodu, pozostawiając otwarty otwór u góry, aby we wnętrzu naczynia mogło dojść do osiągnięcia stanu równowagi międzyfazowej, z utrzymaniem kontaktu z powietrzem atmosferycznym o całkowitym ciśnieniu 1013 hPa.



Podaj temperaturę takiego układu, uzasadniając odpowiedź i wskaż współrzędne tego punktu (T, p) na diagramie fazowym podanym w arkuszu odpowiedzi.

- Następnie całkowicie wypompowano z naczynia wilgotne powietrze i zamknięto zawór, pozostawiając układ do ustalenia się stanu równowagi.



Podaj jaką temperaturę osiągnie taki układ w stanie równowagowego współistnienia trzech faz H_2O . Odpowiedź uzasadnij. Wskaż położenie punktu (T, p) na diagramie fazowym podanym w arkuszu odpowiedzi.

Równowagi fazowe opisywane są tzw. regułą faz Gibbsa, która pozwala przewidywać liczbę stopni swobody (z), czyli liczbę parametrów stanu, które można zmieniać niezależnie od siebie bez naruszenia równowagowej liczby faz (f) w układzie złożonym z s niezależnych składników.

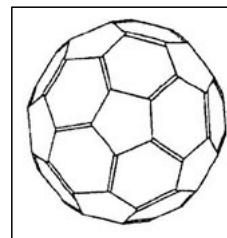
- Określ liczbę stopni swobody dla układu w stanie określonym w pkt. X, krzywymi a, b, i c oraz obszarami A, B i C. Odpowiedź uzasadnij.

Wyprowadź relację między wielkościami z, f i s , znaną jako reguła faz Gibbsa.

- Matematyczna postać reguły faz jest tożsama z twierdzeniem Eulera, dotyczącym relacji między liczbą wierzchołków (W), ścian (S) i krawędzi (K) wielościanu wypukłego.

Zapisz równanie obrazujące tę zależność na przykładzie sześciianu i wskaż analogi W, S i K z wielkościami w regule faz Gibbsa.

- Cząsteczki trwałych fulerenów C_x składają się z 12 pięciokątnych i różnej liczby sześciokątnych pierścieni węglowych. Pokazana na poniższym rysunku cząsteczka wzoru C_{60} , zawierająca 20 sześciokątnych pierścieni węglowych, jest najmniejszym fulerenem, spełniającym geometryczne twierdzenie Eulera. Wyznacz łączną liczbę wiązań (pojedynczych i podwójnych) C-C w tej cząsteczce.



- Z powodu oddziaływań międzycząsteczkowych i niepomijalnej objętości własnej cząsteczek gazu rzeczywistego, do opisu jego stanu stosuje się równanie van der Waalsa, którego współczynniki dla wody wynoszą: poprawka na ciśnienie $a = 0,5536 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$, a poprawka na objętość własną $b = 0,03049 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Chociaż równanie to nie opisuje dokładnie stanu krytycznego, można je wykorzystać do oszacowania jego parametrów. Na podstawie równania van der Waalsa i parametrów krytycznych ($T_{\text{kryt}}, p_{\text{kryt}}$) wody wskazanych na diagramie fazowym w treści zadania wyznacz odpowiadającą im krytyczną molową objętość gazowej wody $V_{m, \text{kryt}}$. Opisz sposób postępowania - możesz skorzystać z możliwości obliczeniowych oprogramowania udostępnionego kalkulatora Casio. Wynik podaj w dm^3 , z dokładnością do 3 cyfr znaczących.

Równowagi z udziałem wody dotyczą także krystalicznych hydratów soli metali, np. CuSO_4 występuje w postaci bezwodnej oraz hydratów o różnej stechiometrii. Probkę bezwodnego, bezbarwnego kryształu CuSO_4 umieszczono w termostatyzowanym naczyniu o temp. 25°C i stopniowo zwiększano prężność wodnej w tym układzie, otrzymując następujące wartości odpowiadające kolejnym stanom równowagi:

Współistniejące fazy	$\text{CuSO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$p_{\text{równ}}(\text{H}_2\text{O(g)}) / [\text{Pa}]$	133	800	1066

- Naszkicuj diagram fazowy tego układu jako zależność między ciśnieniem $p(\text{H}_2\text{O})$ - w zakresie od 0 do 1200 Pa - a n - liczbą moli wody przypadającą na mol CuSO_4 w fazie stałej ($n = 0, \dots, 5$) i przypisz poszczególnym odcinkom wykresu odpowiednie hydraty CuSO_4 i ich równowagi.

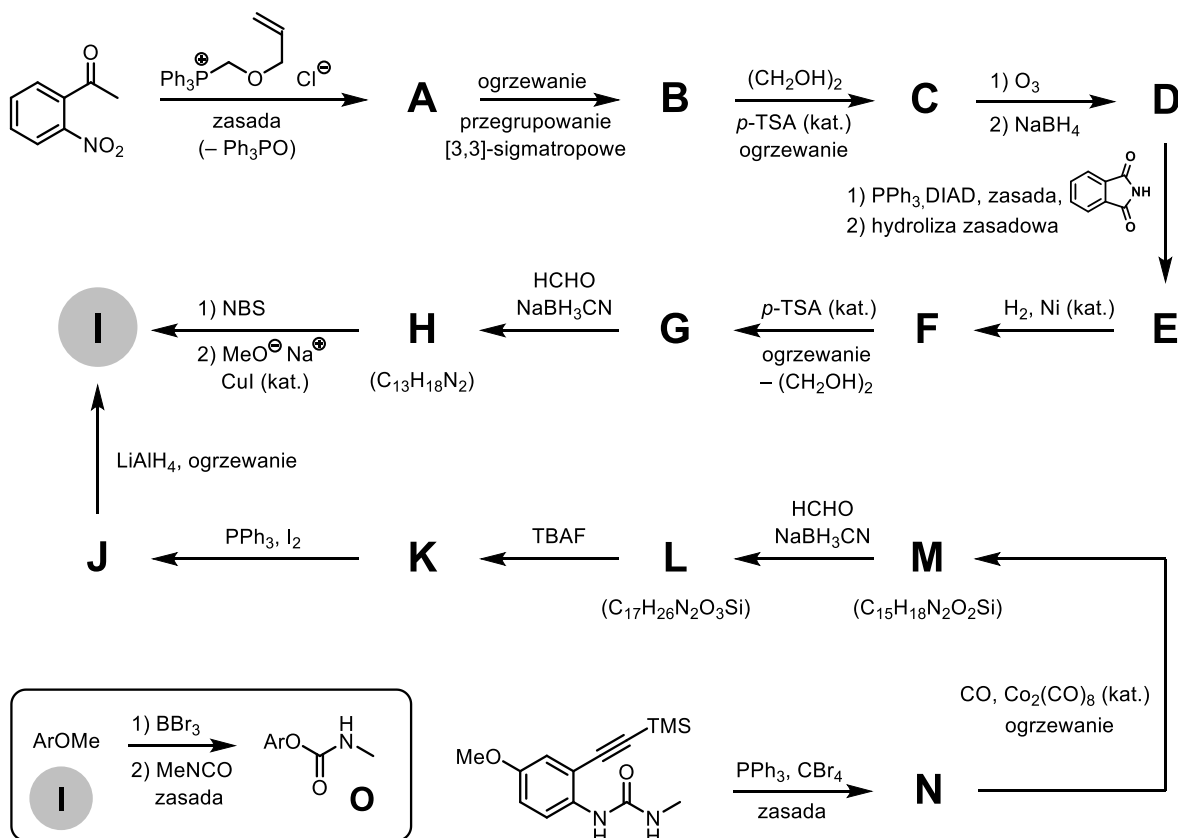
- i. 0,01 mola $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ umieszczono w termostatyzo-
wanym naczyniu o obj. $25,0 \text{ dm}^3$, z którego usunięto
powietrze. Podaj jakie fazy krystalicznego siarczanu
miedzi będą współistnieć po osiągnięciu stanu równo-
wagi i jakie będzie wtedy ciśnienie pary wodnej oraz
skład fazy stałej. Przyjmij, iż para wodna spełnia kryte-
ria gazu doskonałego. $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

ZADANIE 4

Synteza alkaloidu karbaminianowego

Kamieniem węgielnym nowożytnej chemii organicznej
była synteza mocznika dokonana przez Wöhlera w 1828
roku, a niedługo później ten sam autor w następnej reakcji
z etanolem uzyskał karbaminian etylu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}=\text{ONH}_2$).
Od tego czasu pochodne kwasu karbaminowego, zarówno
syntetyczne, jak i pochodzenia naturalnego, znajdują licz-
ne zastosowania. Spienione poliuretany wykorzystywane
są, m.in., jako tekstylia, uszczelnienia w budownictwie,
wypełnienia foteli samochodowych, czy gąbki do mycia
naczyni. Z kolei niskocząsteczkowe karbaminiany stosowa-
ne są jako insektycydy, farmaceutyki oraz grupy zabezpie-
czające w syntezie organicznej. Poniższe zadanie dotyczy
dwóch ścieżek syntezy pewnego alkaloidu, który został
wyzolowany z rośliny z rodziny bobowatych.

Na schemacie przedstawiono jedynie odczynniki klu-
czowe dla danych transformacji. Obie ścieżki syntezy
prowadzą do związku **I**, który w wyniku rozszczepienia
bromkiem boru, a następnie reakcji z izocyjanianem me-
tylu prowadzi do tytułowego alkaloidu **O**, zawierającego
ugrupowanie karbaminianowe (schemat w ramce).

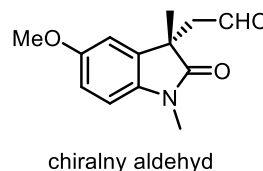


Polecenia:

- Podaj wzory obojętnych form związków **A-N**, pomija-
jąc stereochemię (R/S, E/Z, itp.).
- Przedstawione na schemacie ścieżki syntezy prowadzą
do produktów racemicznych. Podaj strukturę stereoche-
miczną naturalnie występującego alkaloidu **O**, wiedząc,
że można go otrzymać m.in. z chiralnego aldehydu, przy
założeniu, że skondensowane pierścienie pięcioczłono-
we łączą się na sposób *cis*.

Informacje dodatkowe:

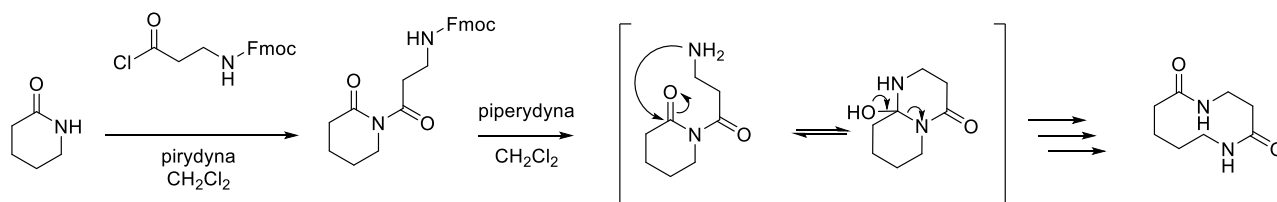
- Związki **G** i **M** są trójcykliczne,
- Masa molowa związku **N** różni się od wyjściowej po-
chodnej mocznika o 18 g/mol,
- Reakcje, w których wykorzystywana jest tryfenylofosfi-
na (PPh_3) pozwalają przekształcić atom tlenu w grupę
dobrze opuszczającą (w reakcji substytucji nukleofilo-
wej lub eliminacji)
- p*-TSA = kwas *para*-toluenosulfonowy, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$
(katalizator kwasowy)
- DIAD = azodikarboksylan diizopro-
pylu, $\text{iPrO}_2\text{CN}=\text{NCO}_2\text{iPr}$, odczynnik
pomocniczy
- NBS = *N*-bromosukcynimid (odczy-
nik bromujący)
- TBAF = fluorek tetrabutylamoniowy,
 NBu_4F (źródło jonów fluorkowych)
- TMS = grupa trimetylosililowa, SiMe_3



ZADANIE 5

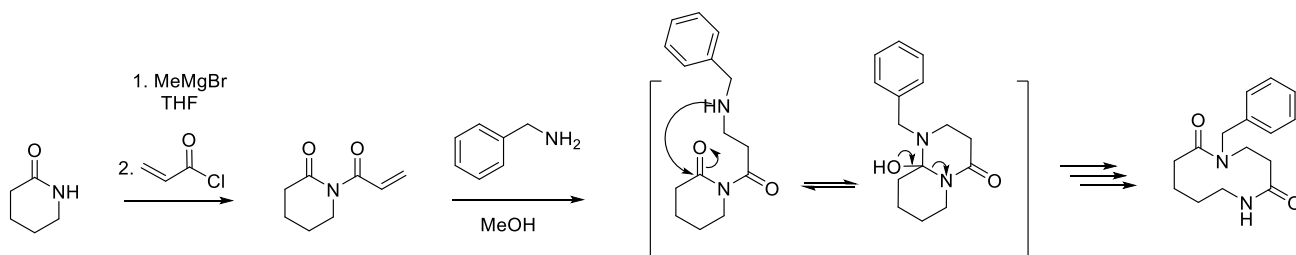
Ekspansja laktamów

Laktamy (cykliczne amidy) stanowią doskonałe substraty do syntezy związków makrocyklicznych na drodze ekspansji pierścienia. Strategia ta opiera się na wprowadzeniu odpowiedniego podstawnika łańcuchowego na atom azotu laktamu a następnie zainicjowaniu kaskady reakcji prowadzącej do ataku nukleofilowego na węgiel karbonylowy laktamu z następczym zerwaniem wiązania węgiel-azot. Uproszczony przebieg takich reakcji na przykładzie δ -laktamu przedstawiają schematy 1 i 2. Etap prowadzący do powiększenia pierścienia może być zainicjowany na drodze „odblokowania” zamaskowanego nukleofila znajdującego się już we fragmencie łańcuchowym i następczej reakcji wewnątrzcząsteczkowej (Schemat 1).



Schemat 1

W drugim podejściu grupa nukleofilowa może być wprowadzona do fragmentu łańcuchowego w oddzielnej reakcji (Schemat 2), a dalsze etapy prowadzące do powstania związku makrocyklicznego przebiegają spontanicznie w środowisku reakcji.



Schemat 2

Tego typu sekwencje reakcji można stosować do syntezy makrocyklicznych laktamów o bardzo złożonych strukturach (Schemat 3).

W zależności od struktury substratów oraz warunków prowadzenia reakcji możliwe jest, że oczekiwany produkt nie powstaje, a w mieszaninie poreakcyjnej znajduje się inny związek powstały na drodze reakcji ubocznych. Przykład takiej sytuacji przedstawiono na Schemacie 4.

Informacje dodatkowe:

Związek **B** nie zawiera atomu chlorowca.

Związek **E** ma stechiometrię $C_7H_3ClF_3NO_4S$.

Związki **L**, **M** i **N** w przedstawionych warunkach reakcji nie racemizują.

DBU - 1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undek-7-en, silna, nienukleofilowa zasada

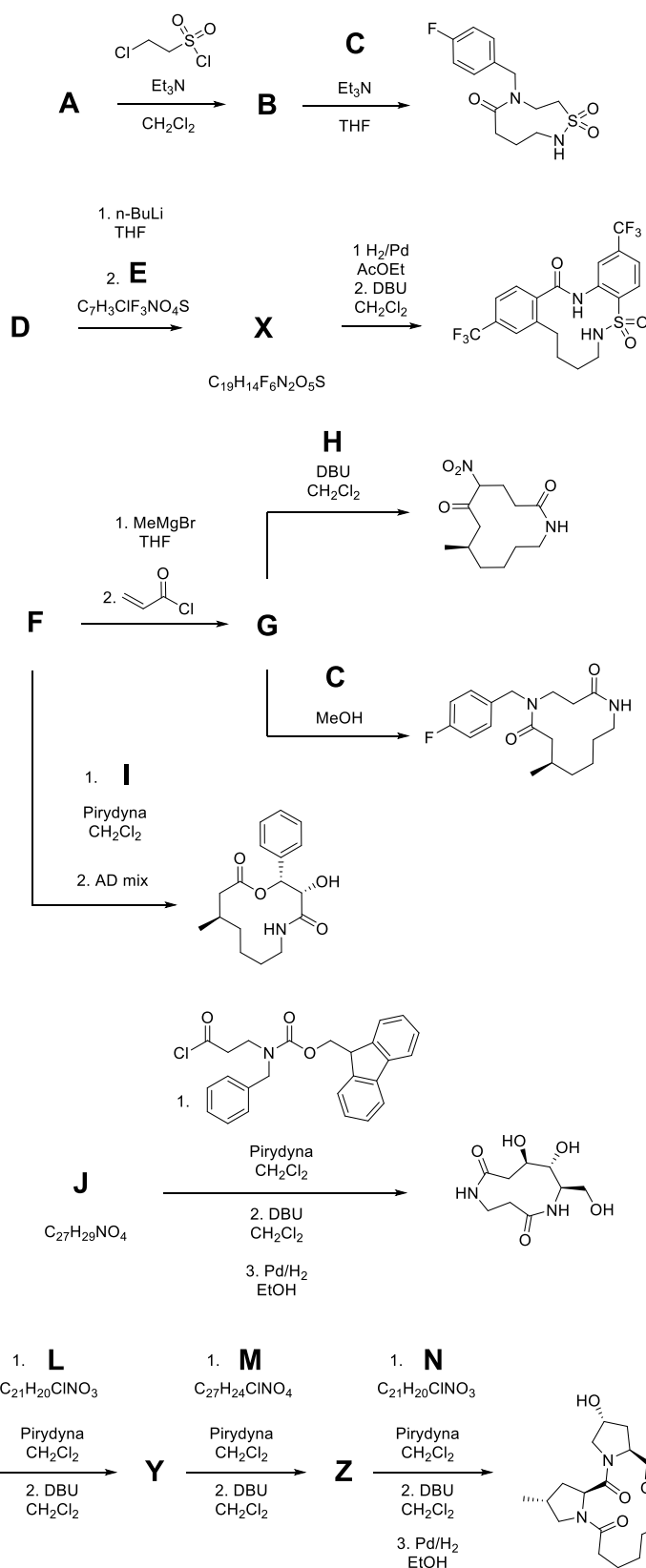
AD mix – odczynnik będący mieszaniną soli osmu, chiralnych ligandów, utleniacza i zasady. AD mix służy do asymetrycznego 1,2 dihydroksylowania wiązań podwójnych.

W reakcji wodorolizy wobec katalizatora palladowego usuwane są grupy benzytowe z azotu i tlenu lub redukowana jest aromatyczna grupa nitrowa.

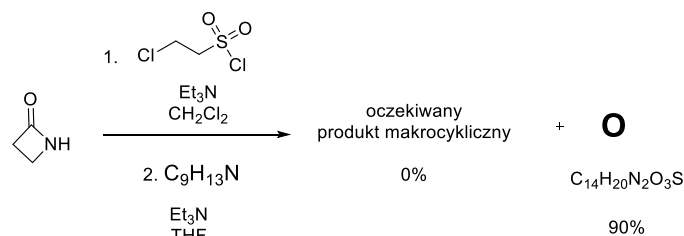
W widmie ^1H NMR związku **O** zarejestrowanym w chloroformie występują następujące sygnały: 7,79 (t, $J=9,0$ Hz, 1H), 7,26–7,23 (m, 2H), 7,20 (t, $J=11,0$ Hz, 1H), 7,13–7,10 (m, 2H), 6,45 (dd, $J=16,8, 10,1$, 1H), 6,11 (dd, $J=16,8, 2,0$ Hz, 1H), 6,01 (dd, $J=10,1, 2,0$ Hz, 1H), 4,39 (d, $J=9,0$, 2H), 3,00 (dt, $J=11,0, 7,6$ Hz, 2H), 2,66 (q, $J=5,1, 2H$), 2,57 (t, $J=7,6$ Hz, 2H), 1,22 (t, $J=5,1$ Hz, 3H).

Multiplety w zakresach 7,26–7,23 i 7,13–7,10 kształtem przypominają dublety o tej samej stałej sprzężenia.

Polecenie: Narysuj struktury związków **A-O**. W strukturach **F**, **G**, **J**, **L**, **M**, **N** uwzględnij poprawną stereochemię.



Schemat 3

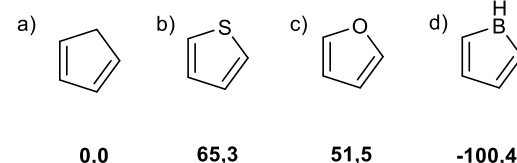


Schemat 4

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a.



Związek **a**) (cyklopentadien) nie jest aromatyczny ani antyaromatyczny, więc jego energia rezonansu wynosi 0 kJ/mol.

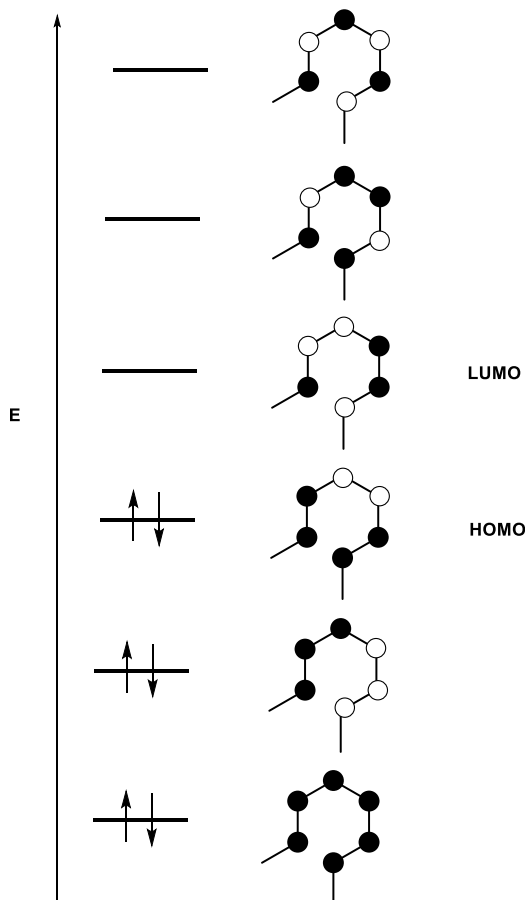
Związek **b**) (tiofen) jest związkiem aromatycznym, w którym jedna z wolnych par elektronowych atomu siarki bierze udział w tworzeniu układu aromatycznego. Wyższa wartość energii rezonansu niż dla furanu wynika z tego, że atom siarki jest mniej elektroujemny niż atom tlenu, przez co atom S łatwiej „uwspólnia” (przekazuje do sekstetu) elektrony niż atom O.

Związek **c**) (furan) jest związkiem aromatycznym, w którym wolna para elektronowa atomu tlenu bierze udział w tworzeniu układu aromatycznego. Ze względu na to, że atom O jest bardziej elektroujemny niż atom S, furan mniej chętnie uwspólnia elektrony, przez co jego energia rezonansu jest niższa.

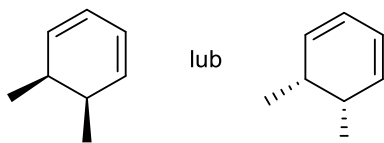
W związku **d**) nie ma wolnej pary elektronowej, przez co nie jest to układ aromatyczny. Inaczej niż dla cyklopentadienu ten układ można uznać za antyaromatyczny, przez co energia rezonansu jest ujemna.

b. Wartości entalpii uwodornienia bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trienu (-158,2 kJ/mol) jest niższa niż wartość entalpii uwodornienia cykloheksenu (-120,1 kJ/mol). Ponieważ w obydwu przypadkach uwodornieniu podlega jedno wiązanie podwójne, to wynika z tego, że bicyklo[2.2.2]okta-2,5,7-trien jest destabilizowany przez przestrzenne oddziaływania ze sobą elektronów *p* w całym trójwymiarowym układzie.

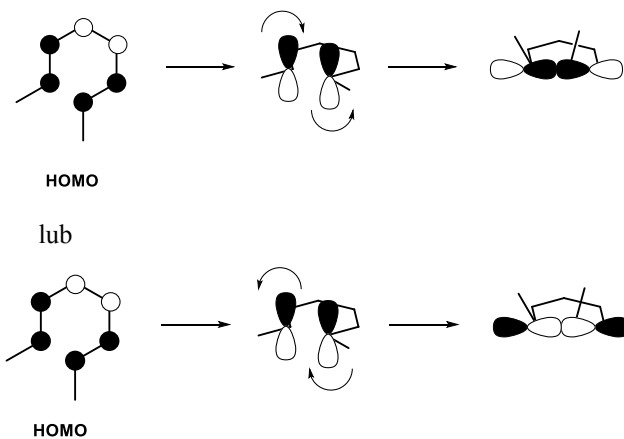
c.



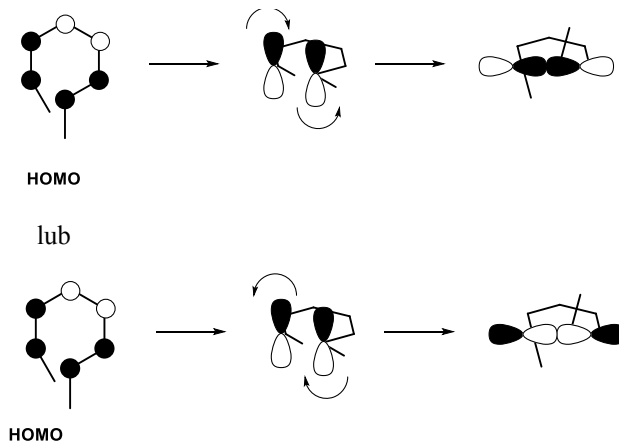
d.



e. Aby powstało nowe wiązanie chemiczne, orbitale *p* HOMO muszą się ustawić „pasującymi” do siebie stronami / znakami, zgodnie z poniższym schematem. Ponieważ orbitale „obracają się” w różne strony jest to obrót dysrotacyjny.



f. Ponieważ mechanizm reakcji jest taki sam (obróć dysrotacyjny), to musimy wyjść z innego izomeru związku wyjściowego. Weźmy (2*Z*,4*Z*,6*E*)-okta-2,4,6-trien lub (2*E*,4*E*,6*Z*)-okta-2,4,6-trien, który ma taki sam układ orbitali *p*:



W tym przypadku również mamy „obróć” orbitali i terminalnych grup metylowych w przeciwne strony, ale prowadzi to do izomeru trans produktu.

Rozwiązanie zadania 2

a. Masę molową pierwiastka *Me* obliczamy z zależności:

$$\frac{M_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{MeO}_2}} = 0,5854,$$

$$\frac{123,224}{M_{\text{Me}} + 32} = 0,5854, M_{\text{Me}} = 178,49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Szukany pierwiastek to Hf.

b. Zapisujemy równania bilansujące masę krzemianów i tlenków metali w obu przypadkach dla takiej samej liczby moli cyrkonu n_{Zr} i hafnu n_{Hf} :

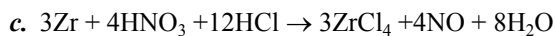
$$1,0000 = n_{\text{Zr}} \cdot 183,309 + n_{\text{Hf}} \cdot 270,575$$

$$0,6753 = n_{\text{Zr}} \cdot 123,224 + n_{\text{Hf}} \cdot 210,490$$

$$n_{\text{Zr}} = 0,00529 \text{ mola}, n_{\text{Hf}} = 0,0001 \text{ mola}$$

$$m_{\text{ZrSiO}_4} = 0,9696 \text{ g} \quad m_{\text{HfSiO}_4} = 0,0270 \text{ g}$$

Zawartość krzemianu cyrkonu wynosi ~97%



d. Na podstawie masy AgCl obliczamy kolejno liczbę moli Cl i liczbę moli kompleksu:

$$n_{\text{Cl}} = 0,9808 / 143,321 = 0,006843 \text{ mola},$$

$$n_{\text{kompleksu}} = 0,006843 / 2 = 0,003421 \text{ mola}.$$

Znając liczbę moli kompleksu i masę próbki obliczamy masę molową kompleksu

$$M_{\text{kompleksu}} = \frac{1,0}{0,003421} = 292,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stosunek objętości $\frac{V_{(\text{CO}_2)}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} = 2$ oznacza, że w związku

stosunek C : H = 1:1.

Znając masę molową kompleksu, obliczamy masę molową ligandu:

$$M_L = \frac{292,31 - 91,224 - 2 \cdot 35,453}{2} = 65,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dzielimy masę molową ligandu przez $M_{(\text{C}+\text{H})} = 65,09/13,018 = 5,0$. Wzór sumaryczny ligandu to C_5H_5 , co odpowiada aromatycznemu anionowi cyklopentadienylowemu (Cp), który ze względu na symetrię kompleksu $\text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2$ daje w widmie ^1H i ^{13}C NMR singlet. Poniżej struktura ligandu **L** (lub każda inna z pięciu struktur rezonansowych):



- e. Na podstawie analizy elementarnej obliczamy stosunek liczby moli pierwiastków w produkcie pośrednim **A**:

$$n_{\text{Zr}} = 60,58/91,224 = 0,66407 \text{ mola},$$

$$n_{\text{B}} = 28,71/10,811 = 2,6556 \text{ mola},$$

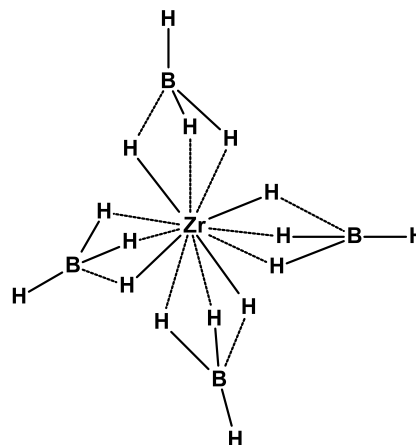
$$n_{\text{H}} = 10,71/1,008 = 10,625 \text{ mola}$$

$$n_{\text{Zr}} : n_{\text{B}} : n_{\text{H}} = 1,000 : 3,998 : 15,999 = 1 : 4 : 16$$

Wzór sumaryczny związku **A** to $\text{ZrB}_4\text{H}_{16}$

- f. Na widmie ^1H NMR obserwujemy jeden kwartet (1:1:1:1), świadczący o sprzężeniu protonów z jednym jądrem ^{11}B ($I = 3/2$). W przypadku widma ^{11}B NMR obserwujemy kwintet (1:4:6:4:1) wskazujący na sprzężenie jądra ^{11}B z 4 równocennymi jądrami ^1H ($I = 1/2$). Dane NMR wskazują na następujący wzór związku **A**: $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$

Badania NMR w roztworze wskazują na dynamiczny układ, dla którego identyfikacja wiązań mostkowych -H- i terminalnych -H jest zależna od warunków pomiaru. W standardowych warunkach rejestracji widma ^{11}B NMR, wszystkie protony są równocenne i obserwujemy kwintet. Obniżenie temperatury spowodowało ich różnicowanie na mostkowe i terminalne sprzęgające się z jądrem ^{11}B ze stałą sprzężenia o różnej wartości. Obecność kwartetu i dubletu świadczy o stosunku 3 do 1, co potwierdzają wyniki badań rentgenostrukturalnych. Podsumowując każdy z czterech anionów BH_4 połączony jest z kationem cyrkonu trzema wiązaniami mostkowymi Zr-H-B. Wiązania 3c-2e zaznaczono rysując jedno z wiązań linią ciągłą, drugie – linią przerywaną.



- g. Na podstawie analizy elementarnej obliczamy stosunek liczby moli pierwiastków w produkcie ubocznym **B**:

$$n_{\text{C}} = 40,08/12,01 = 3,3372 \text{ mola},$$

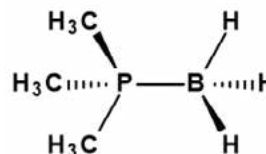
$$n_{\text{P}} = 34,45/30,974 = 1,1122 \text{ mola},$$

$$n_{\text{H}} = 13,45/1,008 = 13,3432 \text{ mola},$$

$$n_{\text{B}} = 12,02/10,811 = 1,1118,$$

$$n_{\text{C}} : n_{\text{P}} : n_{\text{H}} : n_{\text{B}} = 3,00 : 1,00 : 12,00 : 1,00.$$

W widmie $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR z odsprężaniem od protonów obserwujemy kwartet (1:1:1:1) świadczący o sprzężeniu jądra ^{31}P z jednym jądrem ^{11}B ($I = 3/2$). Biorąc pod uwagę, że w reakcji zastosowano $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ i obliczony stosunek $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} = 3,00 : 12,00$, w skład **B** wchodzi $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ i BH_3 :



- h. Na podstawie analizy elementarnej obliczamy stosunek liczby moli pierwiastków w produkcie ubocznym **C**:

$$n_{\text{Zr}} = 44,30/91,224 = 0,4856 \text{ mola},$$

$$n_{\text{C}} = 17,5/12,01 = 1,4571 \text{ mola},$$

$$n_{\text{P}} = 15,04/30,974 = 0,4855 \text{ mola},$$

$$n_{\text{B}} = 13,12/10,811 = 1,2135 \text{ mola},$$

$$n_{\text{H}} = 10,04/1,008 = 9,9603 \text{ mola}$$

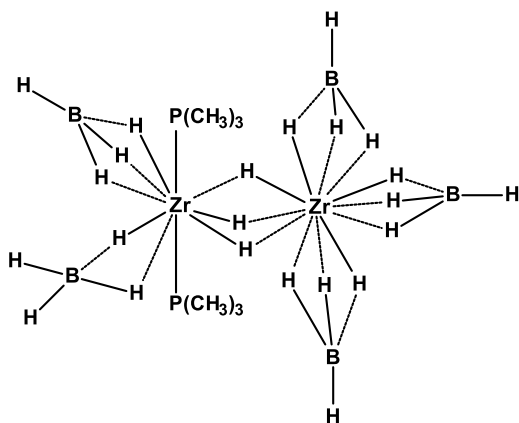
$$n_{\text{Zr}} : n_{\text{C}} : n_{\text{P}} : n_{\text{B}} : n_{\text{H}} = 1,00 : 3,00 : 1,00 : 2,49 : 20,51$$

$$n_{\text{Zr}} : n_{\text{C}} : n_{\text{P}} : n_{\text{B}} : n_{\text{H}} = 2 : 6 : 2 : 5 : 41$$

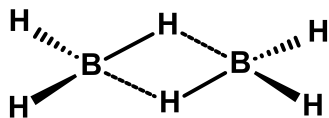
Na podstawie widm ^{11}B NMR możemy stwierdzić, że w związku **C** występują dwie grupy anionów BH_4 zawierających w obu przypadkach równocenne protony sprzęgające się z jądrem ^{11}B ($3/2$). Dodatkowo na podstawie widma $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR możemy stwierdzić brak sprzężeń z innymi jądrami oraz określić ich stosunek 3/2. Uwzględniając skład związku **C** możemy stwierdzić obecność 3 i 2 anionów BH_4 połączonych do różnych kationów cyrkonu. Brak innych sygnałów na widmach ^{11}B i $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ NMR dowodzi braku innych

wiązań, przede wszystkim z jądrami ^{31}P . Potwierdza to widmo $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR, w którym obserwujemy singlet, co dowodzi, że dwa atomy fosforu są równocenne i nie sprzęgają się z jądrami ^{11}B .

Powyższe wnioski pozwalają na pełną analizę widma ^1H NMR: sygnały (2) i (3) dla 1,87 i 1,05 ppm przy stosunku 8 : 12, odpowiadają 2 i 3 anionom BH_4^- , natomiast triplet (4) przy 1,00 ppm odpowiada 18 protonom pochodzącym od dwóch równocennych ligandów $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, triplet dowodzi sprzężenia tych protonów z 2 równocennymi jądrami ^{31}P . Oba ligandy dwuelektronowe przyłączone są do tego samego kationu cyrkonu. Do identyfikacji pozostaje sygnał (1) triplet pochodzący od 3 równocennych protonów, co jest zgodne z obliczonym wcześniej składem ($41-20-18=3$). Rozpatrywane protony nie sprzęgają się z jądrami ^{11}B , sprzężenie wynika ze sprzężenia z 2 równocennymi jądrami ^{31}P ($I=1/2$). To równocenne protony odpowiadające anionom H^- , które nie mogą być przyłączone do jednego kationu cyrkonu ze względu na rozmieszczenie anionów BH_4^- , więc muszą utworzyć 3 mostkowe połączenia pomiędzy kationami cyrkonu. Bazując na wynikach analizy związku A, kation cyrkonu stanowi 12-koordynacyjne centrum, w takim przypadku w związku C jeden z kationów związany jest z anionami BH_4^- 3 tridentnymi wiązaniami -H-, natomiast drugi z kationów oprócz połączenia z fosfinami połączony jest jednym tridentnym i bidentnym wiązaniem z anionem BH_4^- . Sumaryczny wzór produktu głównego C to $\text{Zr}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)_5(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2$.

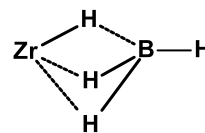
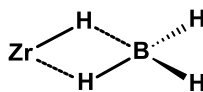


- i. Rozpatrywane w zadaniu wiązania mostkowe -H-, takie jak Zr-H-B i Zr-H-Zr zaliczamy do wiązań trójcen-trowych i dwuelektronowych (w skrócie 3c-2e). Tak jak w przypadku modelowego B_2H_6 , w którym w każdym mostku B-H-B para elektronowa jest rozdzielona na dwa wiązania B-H.

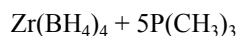
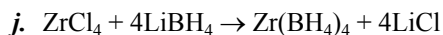
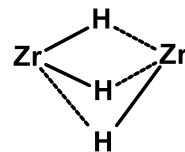


Natomiast dla produktu pośredniego A i produktu głównego C obserwujemy mostkowe wiązania Zr-H-B z li-

gandem BH_4^- , który może być bidentnym i tridentnym ligandem.



Natomiast dla produktu A obserwujemy mostkowe wiązanie Zr-H-Zr



Wydajność reakcji obliczamy na podstawie liczby moli zastosowanego chlorku cyrkonu(IV),

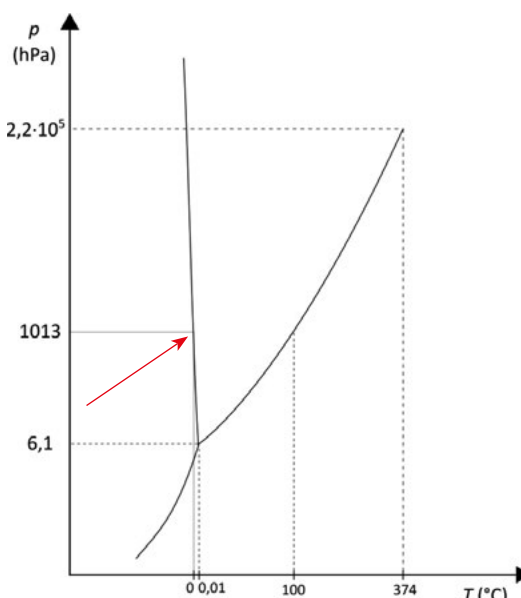
$n_{\text{ZrCl}_4} = 2,00/233,036 = 0,008582$ mola, co teoretycznie powinno prowadzić do $0,008582/2 = 0,00429$ mola produktu C.

Na tej podstawie obliczamy teoretyczną masę produktu C: $0,00429 \cdot 411,837 = 1,7668$ g

Wydajność wynosi $(0,58/1,7668) \cdot 100\% = 32,82\% \sim 33\%$.

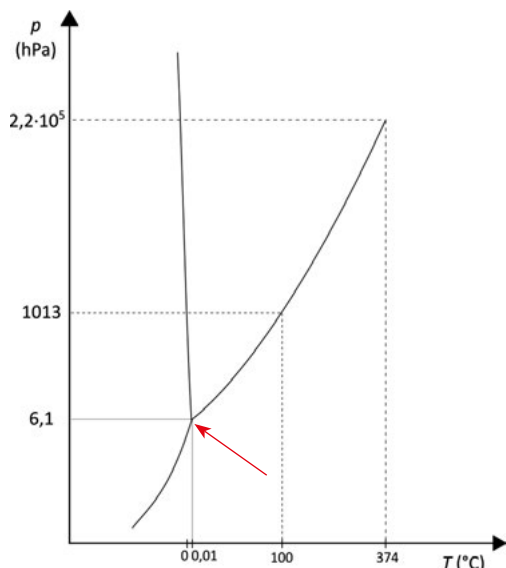
ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. (A) – ciało stałe, (B) – ciecz, (C) – gaz, (a) krzywa równowagi ciecz-ciało stałe, (b) krzywa równowagi ciecz-gaz, (c) krzywa równowagi ciało stałe-gaz, (d) – ciecz przechłodzona, (X) – punkt potrójny, (Y) – punkt krytyczny.
- b. Pod całkowitym ciśnieniem 1013 hPa równowagowa temperatura współistnienia lodu i wody (temperatura topnienia lodu – temperatura krzepnięcia wody) to 0°C . Położenie tego punktu na wykresie:



- c. Współistnienie trzech faz odpowiada parametrom punktu potrójnego (X). Ze względu na ciśnienie pary wodnej

niższe od 1013 hPa (wynoszące ok. 0,61 kPa) i ujemne nachylenie krzywej równowagi ciec-ciało stałe (a) równowagowa temperatura jest odpowiednio wyższa i wynosi 0,01°C.



- d. Równowaga reprezentowana jedynie przez pojedynczy punkt na diagramie fazowym oznacza, że nie można zmienić ani jednego parametru bez utraty przynajmniej jednej z faz współistniejących w stanie równowagi, zatem liczba stopni swobody dla układu w stanie określonym punktem X (punktem potrójnym) wynosi $z = 0$. Dla krzywych a, b, c, opisujących równowagowe współistnienie 2 faz, liczba stopni swobody $z = 1$ (można zmienić jeden parametr, p lub T , ale drugi (T lub p) trzeba dostosować, aby pozostać na krzywej współistnienia faz). Z kolei dla obszarów A, B i C można swobodnie zmieniać dwa parametry (p , T), aby układ pozostał jednofazowy (w granicach określonych przez krzywe a, b, c). Zatem liczba stopni swobody $z = 2$

Wyrażenie na regułę faz Gibbsa można wyprowadzić dla dowolnej równowagi opisanej diagramem fazowym. Przykładowo, dla punktu potrójnego $z = 0$, układ zawiera tylko jeden składnik – H_2O ($s = 1$) w trzech fazach ($f = 3$). Zatem reguła faz ma postać $z = s + 2 - f$. Tę zależność można potwierdzić dla układu jedno- lub dwuzmiennego.

- e. Sześcian zawiera 6 ścian ($S=6$), 8 wierzchołków ($W=8$) oraz 12 krawędzi ($K=12$). Zatem $W = K + 2 - S$. Porównując to wyrażenie z regułą faz: $z = s + 2 - f$ można wskazać analogie: $W = z$, $s = K$ oraz $S = f$.

- f. Stechiometria C_{60} oznacza wielościan wypukły o 60 wierzchołkach ($W = 60$). 12 pięciokątów (pięcioczłonowych pierścieni węglowych) i 20 sześciokątów (sześcioczłonowych pierścieni węglowych) to łącznie 32 ściany ($S=32$), zatem całkowita liczba wiązań C-C (krawędzi wielościanu) $K = W + S - 2 = 60 + 32 - 2 = 90$ wiązań (dokładniej: 30 wiązań między heksagonami

i 60 wiązań między heksagonami i pentagonami – ten podział wiązań nie był wymagany).

- g. Podane na diagramie parametry krytyczne to: $T_{\text{kryt}} = 374,00 + 273,15 = 674,15 \text{ K}$ oraz $p_{\text{kryt}} = 2,2 \times 10^7 \text{ Pa}$. Z równania van der Waalsa o typowej postaci:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

wynika równanie 3-go stopnia względem poszukiwanej objętości V (dla $n = 1 \text{ mol}$, $p = 2,2 \times 10^7 \text{ Pa}$ oraz $T = 674,15 \text{ K}$):

$$pV^3 - (pnb + nRT)V^2 + an^2V - an^3b = 0$$

Dla objętości molowej $V_m = V/n$ równanie to przyjmuje postać:

$$pV_m^3 - (pb + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

Kalkulator Casio umożliwia dokładne rozwiązywanie równań 3-go stopnia. Można również użyć wbudowanej w niego funkcji SOLVE dla przybliżonego rozwiązania tego równania metodą stycznych Newtona, albo przekształcić równanie van der Waalsa do postaci pozwalającej na również iteracyjne (i szybko zbieżne) wyznaczenie objętości V_m :

$$V_m(i+1) = \frac{RT}{p + \frac{a}{[V_m(i)]^2}} + b$$

Pierwsze przybliżenie V_m w procedurach iteracyjnych powinno być możliwie bliskie szukanemu pierwiastkowi, w przeciwnym przypadku konieczne może być wykonanie kilkudziesięciu-kilkuset iteracji.

Każda z tych metod prowadzi do wyniku $V_{m,\text{kryt}} = 1,04789 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} \approx 0,105 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

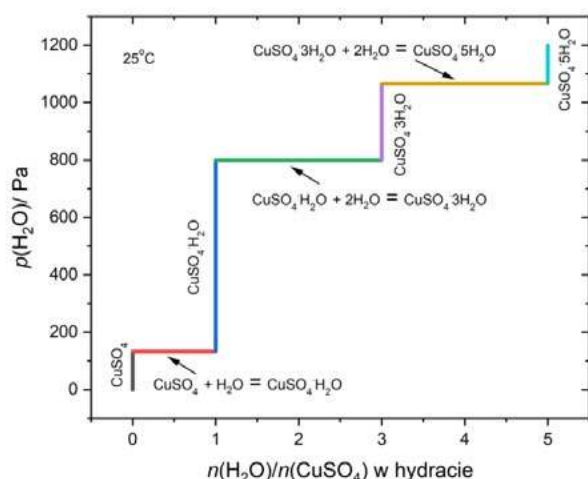
Komentarz 1: jeśli zawodnik zamiast z danych (p_{kryt} , T_{kryt}) na diagramie skorzysta z zależności $V_{m,\text{kryt}} = 3b$, wynikającej z zerowania się pochodnych $(dp/dV)_{\text{kr}} = (d^2p/dV^2)_{\text{kr}}$ w punkcie przegięcia krytycznej izotermy van der Waalsa, otrzyma nieco inną wartość $V_{m,\text{kryt}} = 0,0915 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

W takim przypadku przyznawano: maksymalną liczbę punktów – za wyprowadzenie wyrażenia $V_{m,\text{kryt}} = 3b$ lub połowę punktów – za samo podanie wyrażenia $V_{m,\text{kryt}} = 3b$ bez wyprowadzenia.

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za formalnie poprawną wartość $V_{m,\text{kryt}} = 0,0915 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Komentarz 2: ze względu na specyficzną strukturę wody (moment dipolowy cząsteczki, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe) jej rzeczywista objętość krytyczna jest mniejsza od wartości otrzymywanych formalnie z równania van der Waalsa, które takich oddziaływań nie uwzględnia i wynosi $0,003155 \text{ m}^3/\text{kg} = 0,05679 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Komentarz ten *nie jest* wymagany.

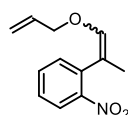
h.



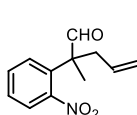
i. Jeśli przyjmiemy, że z 0,0100 mola $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ do fazy gazowej przejdą po 2 cząsteczki wody na każdą formalną cząstkę CuSO_4 , z wytworzeniem $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, czyli łącznie $2 \times 0,010 = 0,020$ mola H_2O , to w naczyniu o objętości $25,0 \text{ dm}^3$ para wodna wywarłaby ciśnienie $p = nRT/V = 0,020 \times 8,314 \times 298,15 / 25 \times 10^{-3} = 1983 \text{ Pa}$, które jest wyższe niż równowagowe ciśnienie dla pary $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, zatem całkowity rozkład $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ do $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nie nastąpi. Równowagowe ciśnienie 1066 Pa dla pary $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ odpowiada liczbie moli pary wodnej $n = pV/RT = 0,01075$ mola. Zgodnie ze stechiometrią reakcji: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, rozkładowi uległo zatem 0,00538 mola $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i powstało tyle samo $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, czyli równowagowy skład fazy stałej to: 0,0046 mola $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 0,0054 mola $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

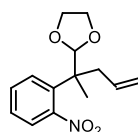
a, b. Dopuszczalne są dowolne projekcje cząsteczek pozwalające jednoznacznie przypisać ich strukturę. Elementy stereochemiczne są punktowane tylko dla związku O.



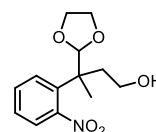
A



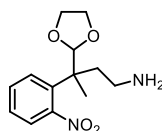
B



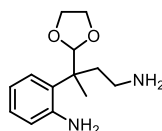
C



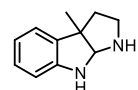
D



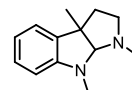
E



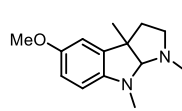
F



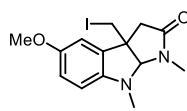
G



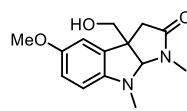
H



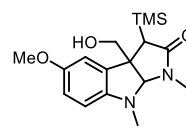
I



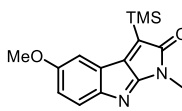
J



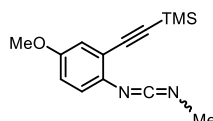
K



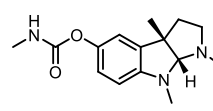
L



M



N



O

Naturalnie występującym alkaloidem wyizolowanym z *Physostigma venenosum* jest (–)-fizostygmina, wykorzystywana m.in. w leczeniu jaskry.

Ścieżki syntezy, przedstawione w zadaniu wykorzystują następujące transformacje:

→A (reakcja Wittiga, prowadząca do mieszaniny izomerów E/Z, produktem ubocznym jest $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$)

A→B (przegrupowanie Claisena, [3,3]-sigmatropowe)

B→C (synteza cyklicznego acetalu, który zabezpiecza grupę aldehydową)

C→D (ozonoliza wiązania C=C z następczą redukcją powstającego aldehydu)

D→E (podstawienie grupy hydroksylowej atomem azotu ftalimidu oraz następcza hydroliza; cały proces pozwala zamienić grupę OH w NH_2 , a pierwszy etap zwany jest reakcją Mitsunobu)

E→F (redukcja grupy nitrowej)

F→G (odbezpieczenie grupy formylowej z następczym utworzeniem produktu trójcyklicznego; strukturalnie produkt przypomina „azotowy analog” acetalu)

G→H (metylowanie atomów azotu na drodze redukcyjnego aminowania formaldehydem)

H→I (bromowanie pierścienia w pozycji *para* do donorowego atomu azotu oraz katalizowane miedzią podstawienie grupą metoksylową; orientację reakcji bromowania można wywnioskować z budowy substratu drugiej ścieżki syntezy)

J→I (reakcja z LiAlH_4 pozwala jednocześnie zredukować laktam do aminy oraz podstawić atom jodu)

K→J (substytucja $\text{OH} \rightarrow \text{I}$, zwana reakcją Appela)

L→K (usunięcie grupy TMS promowane jonami fluorkowymi)

M→L (sekwencja procesów przebiegająca w warunkach redukcyjnego aminowania; oprócz redukcji wiązań $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, oraz metylowania atomu azotu następuje przyłączenie formaldehydu do węzłowego atomu węgla, co można wywnioskować ze wzoru sumarycznego związku L oraz budowy związku I z pierwszej ścieżki syntezy; w rzeczywistości proces ten najprawdopodobniej przebiega poprzez pośredni indol, który wykazuje w pozycji 3 charakter nukleofilowy)

N→M (katalizowana $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reakcja hetero-Pausona-Khanda, w której oprócz CO i alkinu reaguje wiązanie $\text{C}=\text{N}$ karbodiimidu, tworząc pierścień pięcioczłonowy trójcyklicznego związku M)

→N (dehydratacja mocznika do karbodiimidu w warunkach reakcji Appela, w obecności zasady)

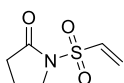
I→O (promowane bromkiem boru rozszczepienie eteru, z utworzeniem fenolu i bromku metylu; w drugim etapie anion fenolu przyłącza się do izocyjanianu metylu z utworzeniem karbaminianu)

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

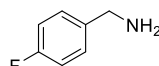
a.



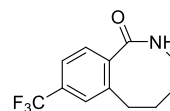
A



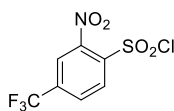
B



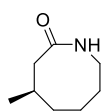
C



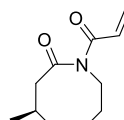
D



E



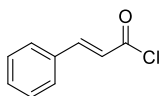
F



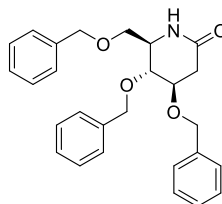
G



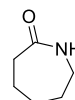
H



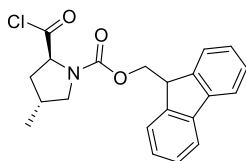
I



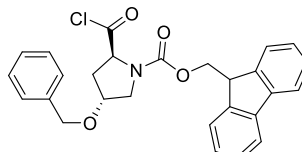
J



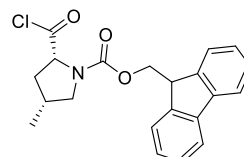
K



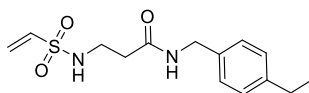
L



M



N



O

Autorzy zadań teoretycznych: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Piotr Bujak, zadanie 3 – Marek Orlik, zadanie 4 – Michał Barbasiewicz, zadanie 5 – Mikołaj Chromiński



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap III

Zadania laboratoryjne

ZADANIE LABORATORYJNE 1**Identyfikacja kationów i anionów**

W probówkach opisanych cyframi **1, 2 i 3** masz umieszczone w przypadkowej kolejności azotany(V) metali **X, Y i Z** z grupy następujących metali na niskich stopniach utlenienia: Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} . Roztwory mogą być zakwaszone kwasem azotowym(V) z uwagi na hydrolizę. Probówki opisane cyframi **4, 5 i 6** zawierają roztwory soli sodowych, gdzie anionami są jony **T, U i W**. Jony te pochodzą od kwasów, w których roztwarzają się metale **X, Y i Z**.

W ampulkach opisanych literami **A, B, C i D** znajdują się mieszaniny chlorku sodu (lub azotanu sodu) ze znanymi wskaźnikami kompleksometrycznymi, takimi jak: oranż ksylenolowy (OKS), czerń eriochromowa T (CZT), kalces (KAL) i mureksyd (MUR).

<u>Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:</u>	<u>Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:</u>
8 probówek	roztwór NaOH o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
10 pipetek polietylenowych	roztwór H_2SO_4 o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
3 papierki wskaźnikowe	roztwory: 10% KI, 5% NH_3 , 5% BaCl_2 ,
4 łopatkę do wskaźników	0,5% CuSO_4 , 0,5% CaCl_2 , 1% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
tryskawkę z wodą destylowaną	

Możesz wykorzystać roztwory z zadania 2.

Polecenia

- Na podstawie barwy i odczynu roztworu wskaż, jakie jony mogą występować w probówkach **1, 2 i 3** oraz uzasadnij odpowiedź.
Podaj kwasy, których aniony mogą znajdować się w probówkach **4, 5 i 6**, oraz wskaż, które z metali podanych w treści zadania mogą być przez te kwasy roztwarzane.
- Zidentyfikuj kationy w probówkach **1, 2 i 3** oraz aniony w probówkach **4, 5 i 6**. Uzasadnij identyfikację obserwacjami dwóch charakterystycznych reakcji (ewentualnie, tam, gdzie jest to niezbędne, również ich braku) zachodzących z dostępnymi odczynnikami. Dla każdej reakcji zapisz jej równanie oraz przedstaw wnioski płynące z uzyskanych wyników.
- Zidentyfikuj rozmieszczenie wskaźników kompleksometrycznych znajdujących się w ampulkach **A, B, C i D** na podstawie ich właściwości kompleksometrycznych (wykorzystaj roztwór EDTA oraz inne roztwory). Przedstaw po jednej reakcji jednoznacznie potwierdzającej tożsamość wskaźnika, podaj warunki reakcji oraz obserwacje (równania reakcji nie są wymagane). Możesz wykorzystać przepisy wykonawcze z zadania 2.

Uwaga 1! Wskaźniki kompleksometryczne działają także jako wskaźniki alkacymetryczne.

Uwaga 2! Wskaźnik kompleksometryczny CZT, tworzy z jonami miedzi trwalsze kompleksy niż Cu-EDTA, zaś MUR słabsze; KAL używany jest przy oznaczaniu jonów wapnia w środowisku $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH.

ZADANIE LABORATORYJNE 2**Oznaczenia kationów i anionów**

W kolbach opisanych literami **P** (o pojemności 100 cm^3) i **Q** (o pojemności 200 cm^3) oraz numerem startowym umieszczono klarowne roztwory odpowiednio dwóch (**P**) i trzech (**Q**) soli, zawierających wybrane jony z zadania 1.

Kolba P		Kolba Q	
Kationy X i Y	Aniony: U i W	Kationy: Y, Z i Na⁺	Aniony: T i W

Z uwagi na hydrolizę, roztwór w kolbie **P** zakwaszono kwasem azotowym(V).

<u>Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:</u>	<u>Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:</u>
biurekę z lejkiem plastikowym	10% roztwór urotropiny
pipety jednomiarowe o poj. 20,00 i $25,00 \text{ cm}^3$	5% roztwór K_2CrO_4
cylinder miarowy 50 cm^3	5% roztwór 1,10-fenantroliny
4 kolby stożkowe	
lejek szklany oraz dwa sączki średniej gęstości	
zlewki o poj. 100 cm^3 i 250 cm^3	
bagietkę	

Dysponujesz mianowanym roztworem **EDTA**, mianowanym roztworem azotanu(V) ołowiu oraz mianowanym roztworem azotanu(V) srebra (stężenia podano w arkuszu odpowiedzi).

Uwaga 1! Stężenie kwasu azotowego(V) w kolbie **P** wynosi ok. $0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Uwaga 2! 1,10-fenantrolina tworzy z jonami **Z** kompleks bardziej trwały niż Z-EDTA.

Przepisy wykonawcze:**Przepis 1. Oznaczanie jonów X**

- Pobrać z kolby **P** $25,00 \text{ cm}^3$ badanego roztworu do kolby stożkowej. Dodać ok. 50 cm^3 wody (roztwór powinien mieć pH 1-1,5) i szczyptę oranżu ksylenolowego.

- Zmiareczkować roztwór mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonej na żółtą używając $V_1 \text{ cm}^3$ titranta. Zmiareczkowany roztwór (**R1**) zachować do dalszych operacji.
- Miareczkowanie powtórzyć tyle razy, by uzyskać zbliżne wyniki. Obliczyć liczbę milimoli jonów **X** w kolbie **P**.

Przepis 2. Oznaczanie jonów **Y**

- Do roztworu **R1** dodać urotropiny do pH 5-6 (następuje zmiana barwy z żółtej na czerwoną).
- Miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonej na żółtą używając $V_2 \text{ cm}^3$ titranta.
- Obliczyć liczbę milimoli **Y** w kolbie **P**.

Uwaga 3! Miareczkowania z przepisów wykonawczych 1 i 2 wykonać **wobec roztworu porównawczego (świadka)**. Ważne, aby ilości wskaźnika dodawanego do miareczkowanego roztworu próbki oraz roztworu porównawczego były zbliżone.

Przepis 3. Oznaczanie sumy jonów **Y** i **Z**

- Pobrać z kolby **Q** $25,00 \text{ cm}^3$ badanego roztworu do kolby stożkowej.
- Dodać ok. 50 cm^3 wody, kilka mililitrów roztworu urotropiny (roztwór powinien mieć pH 5-6) i szczyptę oranżu ksylenolowego.
- Zmiareczkować roztwór mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonej na żółtą używając $V_3 \text{ cm}^3$ titranta.
- Zmiareczkowany roztwór (**R2**) zachować do dalszych operacji.
- Miareczkowanie powtórzyć tyle razy, by uzyskać zbliżne wyniki.
- Obliczyć łączną liczbę milimoli jonów **Y** i **Z** w kolbie **Q**.

Przepis 4. Oznaczanie jonów **Z**

- Do roztworu **R2** dodać 5 cm^3 roztworu 1,10-fenantroliny.
- Dodać $20,00 \text{ cm}^3$ mianowanego roztworu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Uwolniony EDTA z kompleksu Z-EDTA reaguje z dodanymi jonami ołowiu(II).
- Nadmiar dodanych jonów $\text{Pb}(\text{II})$ miareczkować mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z czerwonej na pomarańczową, dodać kolejną niewielką porcję wskaźnika i dalej miareczkować do zmiany barwy roztworu na cytrynowożółtą, używając $V_4 \text{ cm}^3$ titranta.
- Obliczyć liczbę milimoli EDTA związanego z jonami **Z** (a tym samym liczbę milimoli jonów **Z**), co pozwoli na obliczenie liczby milimoli jonów **Y**.

Przepis 5. Oznaczanie anionów **T**

- Do zlewki pobrać $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu z kolby **Q**.
- Dodać 50 cm^3 wody, a następnie 5 cm^3 roztworu chromianu(VI) potasu.
- Zobojętnić roztwór za pomocą rozcieńczonego roztworu NaOH wobec papierka wskaźnikowego do pH ok 6-7.
- Roztwór znad wytrąconego osadu przesączyć na lejkę z sączkiem średniej gęstości zbierając przesącz w kol-

bie stożkowej. Pozostały w zlewce osad przemyć wodą i roztwór przesączyć przez sączek. Przesącz powinien mieć barwę żółtą. Sączek przemyć kilkakrotnie wodą, zbierając ciecz w tej samej kolbie co przesącz.

- Zawartość kolby zmiareczkować mianowanym roztworem azotanu(V) srebra do zauważalnej zmiany barwy osadu z żółtej na pomarańczową używając $V_5 \text{ cm}^3$ titranta. Miareczkowanie to wykonać wobec roztworu porównawczego przygotowanego w kolbie stożkowej z roztworu anionu **T** (odpowiednia próbówka), wody, chromianu(VI) potasu i kilku kropli roztworu AgNO_3 . Tak przygotowany roztwór porównawczy powinien mieć barwę budyniowo-żółtą.

- Obliczyć liczbę milimoli jonów **T** w kolbie **Q**.

Uwaga 4! Roztwór należy nalewać na sączek po bagietce małymi porcjami, nie wypełniając go zbyt wysoko, najwyżej do 2/3 jego wysokości.

Uwaga 5! Podczas przemywania osadu należy zacząć od odmywania krawędzi sączka, kierując się do jego środka. Kolejną porcję roztworu należy podawać wtedy, gdy poprzednia całkowicie już spłynie.

Polecenia

- Zgodnie z przepisem wykonawczym wyznacz liczbę milimoli jonów **X** i **Y** w kolbie **P**. Przedstaw odpowiednie wzory i wyjaśnij wszystkie jego elementy oraz wskaż jednostki.
- Wyznacz liczbę milimoli jonów **Z** w kolbie **Q**. Przedstaw odpowiedni wzór i wyjaśnij wszystkie jego elementy oraz podaj jednostki.
- Wyznacz liczbę milimoli jonów **Y** w kolbie **Q**. Przedstaw odpowiednie wzory i wyjaśnij wszystkie jego elementy oraz podaj jednostki.
- Oblicz liczbę milimoli anionów **T** w kolbie **Q**. Przedstaw odpowiedni wzór i wyjaśnij wszystkie jego elementy oraz podaj jednostki.
- Podaj przy jakim stężeniu jonów **T** zacznie wytrącać się osad chromianu srebra, jeżeli stężenie wskaźnika wynosi $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wyprowadź niezbędne wzory. Iloczyn rozpuszczalności soli AgT wynosi $1,6 \cdot 10^{-10}$, natomiast chromianu srebra $2,5 \cdot 10^{-12}$.
- Ustal skład trzech soli obecnych w kolbie **Q** (wzory sumaryczne). Odpowiedź uzasadnij.

Podaj liczbę milimoli soli złożonych z jonów **Y**, **Z** oraz **T**, **W**. Wynik obliczeń podaj z dokładnością dwóch miejsc po przecinku.

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.

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 1

Ad 1 a) Wskazanie prawdopodobnych jonów w probówkach 1-6			
Barwa	Odczyn	Prawdopodobne kationy w probówkach 1-3	Uzasadnienie
wszystkie roztwory są bezbarwne	w prob. 1 roztwór kwaśny	Bi^{3+} , Sn^{2+} (ewentualnie Hg^{2+})	Roztwór jest bezbarwny, a zatem można wykluczyć kationy, które w roztworach wodnych są barwne, tj. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{3+} . Jest to roztwór soli łatwo ulegającej hydrolizie, bo roztwór wymaga zakwaszenia.
	w prob. 2 roztwór obojętny	(Hg^{2+}) , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	Roztwór jest bezbarwny, a zatem można wykluczyć kationy, które w roztworach wodnych są barwne, tj. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{3+} . Roztwór nie wymaga zakwaszenia, a zatem jest to kation soli nieulegającej łatwo hydrolizie.
	w prob. 3 roztwór obojętny	(Hg^{2+}) , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	Roztwór jest bezbarwny, a zatem można wykluczyć kationy, które w roztworach wodnych są barwne, tj. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{3+} . Roztwór nie wymaga zakwaszenia, a zatem jest to kation soli nieulegającej łatwo hydrolizie.
Prawdopodobne aniony (kwasy) w probówkach 4-6		Uzasadnienie	
kwas azotowy(V), jony NO_3^-		HNO_3 – rozтворя metale: Bi, Pb, Cd, Zn, Hg, Sn, Ba, Sr	
kwas chlorowodorowy, jony Cl^-		HCl – rozтворя metale: Pb, Cd, Zn, Sn, Ba, Sr	
kwas octowy, jony CH_3COO^-		CH_3COOH – rozтворя metale: Pb, Cd, Zn, Ba, Sr	
kwas siarkowy(VI), jony SO_4^{2-}		H_2SO_4 – rozтворя metale: Bi, Cd, Zn, Hg, Sn, (ewentualnie Pb i Sr)	

Ad 1 b) Identyfikacja jonów w probówkach 1-6		
Probówka i kation	Obserwacje i wnioski	Reakcje
1: X Bi^{3+}	z NaOH strąca się biały osad, nierozp. w nadmiarze odczynnika (możliwe Bi^{3+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ; brak Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+})	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow$
	z KI strąca się ciemnobrunatny osad, rozp. w nadmiarze odczynnika tworząc pomarańczowy roztwór (typowa reakcja dla Bi^{3+})	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^- \rightarrow \text{BiI}_3\downarrow$ $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{BiI}_4^-$
	z K_2CrO_4 strąca się żółty osad, nierozp. w NaOH , ale rozpuszczalny w H_2SO_4 (możliwe Bi^{3+} , Cd^{2+} ; brak Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+})	$2\text{Bi}^{3+} + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{BiO})_2\text{CrO}_4\downarrow + 4\text{H}^+$
	z NH_3 strąca się biały osad, nierozp. w nadm. odczynnika (możliwe Bi^{3+} , Pb^{2+})	$\text{Bi}^{3+} + 3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$
	z BaCl_2 lub roztw. z prob. 4 strąca się biały osad (możliwy Bi^{3+} , ewentualnie Pb^{2+} ; jednak ilość osadu zbyt duża na Pb^{2+})	$\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOCl}\downarrow + 2\text{H}^+$
2: Y Pb^{2+}	z H_2SO_4 strąca się krystaliczny, biały osad (prawdop. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; brak Zn^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+})	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow$
	z NaOH strąca się biały osad, łatwo rozp. w nadmiarze odczynnika (możliwe Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} ; brak Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+})	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$
	z KI strąca się żółty osad (typowa reakcja dla Pb^{2+})	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2\downarrow$
	z K_2CrO_4 strąca się żółty osad, rozp. w NaOH (możliwy Pb^{2+} , Zn^{2+} ; brak Sr^{2+} bo tylko ze stęż. roztw.; brak Ba^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+})	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4\downarrow$ $\text{PbCrO}_4 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + \text{CrO}_4^{2-}$
	z BaCl_2 lub CaCl_2 strąca się biały osad (możliwy Pb^{2+})	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2\downarrow$
	z NH_3 strąca się biały osad, nierozp. w nadm. odczynnika (możliwe Bi^{3+} , Pb^{2+})	$\text{Pb}^{2+} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$

3: Z Cd^{2+}	z NaOH strąca się biały osad, nierozp. w nadm. odczynnika (możliwe Bi^{3+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ; brak Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+})	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow$
	z K_2CrO_4 strąca się osad, nierozp. w NaOH (możliwe jony Bi^{3+} , Cd^{2+} ; brak Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}), rozp. w H_2SO_4 i NH_3	$\text{Cd}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CdCrO}_4\downarrow$
	z NH_3 strąca się biały osad, rozp. w nadm. odczynnika (możliwe Zn^{2+} , Cd^{2+})	$\text{Cd}^{2+} + 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$
	z H_2SO_4 brak osadu (brak Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}) z KI brak osadu (Cd^{2+} , brak Sn^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}) (informacje zaznaczone na niebiesko pełniły jedynie rolę pomocniczą i nie były punktowane)	$\text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ brak reakcji $\text{Cd}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow$ brak reakcji (informacje zaznaczone na szaro pełniły jedynie rolę pomocniczą i nie były punktowane)
Probówka i anion	Obserwacje i wnioski	Reakcje
4: T Cl^-	z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ reakcja nie zachodzi ze względu na niskie stężenie	
	z BaCl_2 brak osadu (brak jonów siarczanowych)	$\text{Ba}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow$ brak reakcji
	z AgNO_3 strąca się biały, serowaty osad ciemniejący pod wpływem światła, rozp. w NH_3 (możliwe Cl^- po wykluczeniu SO_4^{2-} z BaCl_2)	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ $2\text{AgCl}\downarrow \xrightarrow{h\nu} 2\text{Ag}\downarrow + \text{Cl}_2\uparrow$ $\text{AgCl}\downarrow + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$
	z roztw. z prob. 1 lub kolby P strąca się biały osad (wskazuje na chlorki)	$\text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOCl}\downarrow + 2\text{H}^+$
5: U NO_3^-	z BaCl_2 brak osadu (brak jonów siarczanowych)	$\text{Ba}^{2+} + \text{NO}_3^- \rightarrow$ brak reakcji
	z AgNO_3 lub Bi^{3+} brak osadu (brak chlorków)	$\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow$ brak reakcji
	z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ brak reakcji (brak jonów octanowych) $\rightarrow$ całość wskazuje na obecność jonów NO_3^-	$\text{Fe}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightarrow$ brak reakcji
6: W CH_3COO^-	z H_2SO_4 zapach octu (wskazuje na jony octanowe)	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
	z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tworzy się czerwone zabarwienie (kompleks octanowy żelaza(III))	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Ad 1 c) Identyfikacja wskaźników kompleksometrycznych w ampulkach A-D

Ampulka i zidentyfikowany wskaźnik	Reagenty i warunki (użyte odczynniki)	Obserwacje dotyczące właściwości kompleksometrycznych
A: oranż ksylenolowy (OKS)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, roztw. z pr. 2 (ewentualnie roztw. z kolby P lub Q)	$\text{Pb}(\text{II})$ -OKS w środowisku lekko kwaśnym, zbliżonym do obojętnego ma barwę czerwoną; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę żółtą
	$\text{Bi}(\text{III})$ (pr. 1), środowisko kwaśne (bo roztwór jest zakwaszony)	$\text{Bi}(\text{III})$ -OKS w środowisku kwaśnym tworzy czerwony kompleks; po dodaniu EDTA zmienia barwę na żółtą
B: kalces (KAL)	CaCl_2 , NaOH	czerwonofioletowy kompleks Ca-KAL w środowisku $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę błękitną
C: CZT	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lub roztw. z pr. 2, NaOH lub NH_3	$\text{Pb}(\text{II})$ -CZT w środowisku słabo alkalicznym tworzy kompleksy czerwonofioletowe; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę niebieską
	roztw. z pr. 3, NaOH lub NH_3	Cd -CZT w środowisku słabo alkalicznym tworzy kompleksy fioletowe; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę niebieską
	CuSO_4 , roztwór NH_3	$\text{Cu}(\text{II})$ -CZT w środowisku amoniakalnym tworzy niebieskofioletowy kompleks; po dodaniu EDTA nie zmienia barwy
	CaCl_2 , NaOH lub NH_3	Ca -CZT w środowisku słabo alkalicznym tworzy różowe kompleksy; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę niebieską

D: MUR	CaCl ₂ , NaOH	różowy kompleks Ca-MUR w środowisku alkalicznym; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę fioletową
	CaCl ₂	pomarańczowy kompleks Ca-MUR w środowisku obojętnym; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę różową
	CuSO ₄ , roztwór NH ₃	Cu(II)-MUR w środowisku amoniakalnym tworzy czerwonoróżowy kompleks; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę fioletową
	CuSO ₄	Cu(II)-MUR w środowisku obojętnym tworzy żółty kompleks; po dodaniu EDTA wolny wskaźnik ma barwę fioletoworóżową

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego 2

Dane z przepisów wykonawczych 1-4								
Przepis	Substancja miareczkowana	Objętość badanego roztworu [cm ³]	Objętość roztworu Pb(NO ₃) ₂ [cm ³]	Stężenie roztworu Pb(NO ₃) ₂ [mol/dm ³]	Stężenie titranta (EDTA) [mol/dm ³]	Wskaźnik	Objętości zużytych porcji titranta [cm ³]	Średnia objętość titranta [cm ³]
1	X (Bi ³⁺)	25,0	----	----	0,0198	oranż ksylenolowy		V ₁ = 12,65
2	Y (Pb ²⁺)	25,0	----	----		oranż ksylenolowy		V ₂ = 16,65
3	Y + Z (Pb ²⁺ + Cd ²⁺)	25,0	----	----		oranż ksylenolowy		V ₃ = 25,25
4	Pb ²⁺	25,0	20,0	0,0206		oranż ksylenolowy		V ₄ = 10,10

Ad 2 a) Wyprowadzenie wzoru oraz wyznaczanie liczby milimoli jonów X i Y w kolbie P		
Wzór na wyznaczanie liczby milimoli jonów X: $n_{Bi} = V_1 \cdot C_{EDTA} \cdot 4$ $n_{Bi} = 12,65 \cdot 0,0198 \cdot 4 = 1,00 \text{ mmol}$	Objaśnienie składowych wzoru (wraz z jednostkami): n_{Bi} – liczba moli Bi ³⁺ [mmol] V_1 – objętość titranta (EDTA) zużyta na zmiareczkowanie Bi ³⁺ wg przepisu 1 [cm ³] C_{EDTA} – stężenie titranta (EDTA) [mol/dm ³] 4 – współmierność objętości kolby miarowej (100,0 cm ³) do objętości pipety jednomiarowej (25,00 cm ³), wartość bezwymiarowa	Ilość X [mmol] 1,00
Wzór na wyznaczanie liczby milimoli jonów Y: $n_{Pb} = V_2 \cdot C_{EDTA} \cdot 4$ $n_{Pb} = 16,65 \cdot 0,0198 \cdot 4 = 1,32 \text{ mmol}$	Objaśnienie składowych wzoru (wraz z jednostkami): n_{Pb} – liczba moli Pb ²⁺ [mmol] V_2 – objętość titranta (EDTA) zużyta na zmiareczkowanie Pb ²⁺ wg przepisu 2 [cm ³] C_{EDTA} – stężenie titranta (EDTA) [mol/dm ³] 4 – współmierność objętości kolby miarowej (100,0 cm ³) do objętości pipety jednomiarowej (25,00 cm ³), wartość bezwymiarowa	Ilość Y [mmol] 1,32
Ad 2 b) Wyprowadzenie wzoru oraz wyznaczanie liczby milimoli jonów Z w kolbie Q		
Wzór na wyznaczanie liczby milimoli jonów Z: $n_{Cd} = (V_{Pb(NO_3)_2} \cdot C_{Pb(NO_3)_2} - V_4 \cdot C_{EDTA}) \cdot 8$ $n_{Cd} = (20,00 \cdot 0,0206 - 10,10 \cdot 0,0198) \cdot 8 = 1,70 \text{ mmol}$	Objaśnienie składowych wzoru (wraz z jednostkami): n_{Cd} – liczba moli Cd ²⁺ [mmol] $V_{Pb(NO_3)_2}$ – objętość dodanego Pb(NO ₃) ₂ [cm ³] $C_{Pb(NO_3)_2}$ – stężenie dodanego Pb(NO ₃) ₂ [mol/dm ³] V_4 – objętość titranta (EDTA) zużyta na zmiareczkowanie Pb ²⁺ wg przepisu 4 [cm ³] C_{EDTA} – stężenie titranta (EDTA) [mol/dm ³] 8 – współmierność objętości kolby miarowej (200,0 cm ³) do objętości pipety jednomiarowej (25,00 cm ³), wartość bezwymiarowa	Ilość Z [mmol] 1,70

Ad 2 c) Wyprowadzenie wzoru oraz wyznaczanie liczby milimoli jonów Y w kolbie Q		
Wzór na wyznaczanie liczby milimoli jonów Y: $n_{Pb} = n_{Pb+Cd} - n_{Cd} = 8 \cdot (V_3 \cdot C_{EDTA} - (V_{Pb(NO_3)_2} \cdot C_{Pb(NO_3)_2} - V_4 \cdot C_{EDTA}))$ $n_{Pb} = 8 \cdot (26,30 \cdot 0,01908 - (20,00 \cdot 0,0206 - 10,10 \cdot 0,0198)) = 4,00 - 1,70 = 2,30 \text{ mmol}$	Objaśnienie składowych wzoru (wraz z jednostkami): V_3 – objętość titranta (EDTA) zużyta na jednoczesne zmiareczkowanie sumy Pb^{2+} i Cd^{2+} wg przepisu 3 [cm^3] $V_{Pb(NO_3)_2}$ – objętość dodanego $Pb(NO_3)_3$ [cm^3] $C_{Pb(NO_3)_2}$ – stężenie dodanego $Pb(NO_3)_3$ [mol/dm^3] V_4 – objętość titranta (EDTA) zużyta na zmiareczkowanie nadmiaru dodanego Pb^{2+} wg przepisu 4 [cm^3] C_{EDTA} – stężenie titranta (EDTA) [mol/dm^3] 8 – współmierność objętości kolby miarowej (200,0 cm^3) do objętości pipety jednomiarowej (25,00 cm^3), wartość bezwymiarowa n_{Pb} – liczba moli Pb^{2+} [mmol] n_{Cd} – liczba moli Cd^{2+} [mmol] n_{Pb+Cd} – łączna liczba moli Pb^{2+} i Cd^{2+} [mmol]	Ilość Y [mmol] 2,30

Dane z przepisu wykonawczego 5						
Przepis	Substancja miareczkowana	Objętość badanego roztworu [cm^3]	Stężenie titranta ($AgNO_3$) [mol/dm^3]	Wskaźnik	Objętości zużytych porcji titranta [cm^3]	Średnia objętość titranta [cm^3]
5	T (Cl^-)	25,0	0,0481	jony chromianowe		$V_5 = 8,15$

Ad 2 d) Wyprowadzenie wzoru oraz wyznaczanie liczby milimoli jonów T w kolbie Q		
Wzór na wyznaczanie liczby milimoli jonów T: $n_{Cl} = V_5 \cdot C_{AgNO_3} \cdot 8$ $n_{Cl} = 8,15 \cdot 0,0521 \cdot 8 = 3,40 \text{ mmol}$	Objaśnienie składowych wzoru (wraz z jednostkami): n_{Cl} – liczba moli Cl^- [mmol] V_5 – objętość titranta ($AgNO_3$) zużyta na zmiareczkowanie Cl^- wg przepisu 5 [cm^3] C_{AgNO_3} – stężenie titranta ($AgNO_3$) [mol/dm^3] 8 – współmierność objętości kolby miarowej (200 cm^3) do objętości pipety jednomiarowej (25 cm^3), wartość bezwymiarowa	Ilość T [mmol] 3,40

Ad 2 e) Wyznaczenie stężenia jonów T, przy którym zacznie wytrącać się osad chromianu srebra	
Wyprowadzenie wzorów: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ $K_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-] \rightarrow [Ag^+] = \frac{K_{AgCl}}{[Cl^-]}$ $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$ $K_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \rightarrow [Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$ $\frac{K_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{K_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} \rightarrow [Cl^-] = \frac{K_{AgCl}}{\sqrt{\frac{K_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}}$	Obliczenia i wynik: $[Cl^-] = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-12}}{0,01}}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} / \text{dm}^3$

Ad 2 f) Ustalanie skład trzech soli obecnych w kolbie Q		
	Sole:	Ilość milimoli:
(1)	ZT ₂ , czyli CdCl ₂	1,70 mmola
(2)	YW ₂ , czyli Pb(CH ₃ COO) ₂	2,30 mmola
(3)	NaW, czyli CH ₃ COONa	

Uzasadnienie:
Z oznaczenia liczby moli ołowiu i kadmu oraz liczby moli jonów chlorkowych widać, że jedynie dla kadmu (Z) i chlorków (T) stosunek ten wynosi 1:2. Tak więc w kolbie Q znajduje się CdCl₂ (ZT₂). W kwasie octowym rozpuszcza się ołów (Y). Tak więc pozostałe sole to CH₃COONa (NaW) oraz Pb(CH₃COO)₂ (YW₂).

Obliczanie wartości pH w przebiegu miareczkowania alkacymetrycznego



Obliczanie wartości pH na różnych etapach miareczkowania roztworu mocnego lub słabego kwasu roztworem mocnej zasady – propozycja powtórzenia i poszerzenia wiadomości przed maturą.

Foto – Dreamstime

Paweł Piszcz

Miareczkowanie polega na tym, że do roztworu zawierającego oznaczaną substancję (analit) wprowadza się za pomocą biurety, małymi porcjami (miarkami), roztwór o dokładnie znanym stężeniu, czyli tzw. roztwór mianowany (tyrant). Zawartość oznaczanej substancji w miareczkowanym roztworze oblicza się na podstawie zmierzonej dokładnie objętości zużytego tyranta, który ilościowo reaguje z oznaczaną substancją zgodnie ze stechiometrią reakcji. Do analizy miareczkowej zalicza się m.in. alkacymetrię opierającą się na reakcji kwas-zasada.

Przebieg miareczkowania można przedstawić graficznie za pomocą tzw. krzywej miareczkowania. W przypadku alkacymetrii taką krzywą stanowi wykres w układzie współrzędnych, na którym na osi odciętych nanosi się objętość zużytego tyranta, a na osi rzędnych wartości pH ($\text{pH} = f(V_T)$). Na krzywej miareczkowania zaznaczyć można tzw. punkt równoważności (PR), czyli punkt miareczkowania, w którym analit przereagował stechiometrycznie z tytrantem. Wyznaczyć go można metodami wizualnymi, dodając do roztworu analitu odpowiedni wskaźnik (w przypadku alkacymetrii jest to wskaźnik kwasowo-zasadowy np. fenoloftaleina lub oranż metylowy), wówczas określa się go mianem punktu końcowego miareczkowania (PK). Wskaźnik należy tak dobrać, żeby PK był zbliżony do PR [1, 2].

Artykuł ten ma na celu przedstawienie przykładowego zadania treningowego, którego elementy pojawiały

się, ale nadal mogą pojawiać się na maturze, dotyczącego obliczania wartości pH roztworu miareczkowanego, wraz z pełnym jego rozwiązaniem. Analiza zadania, jak również graficznie przedstawionego rozwiązania w postaci krzywej miareczkowania jest propozycją powtórzenia i poszerzenia wiadomości przez uczniów szkół ponadpodstawowych przygotowujących się do matury rozszerzonej z chemii lub konkursów o tematyce chemicznej. Zaprezentowany poniżej przykład może być również propozycją materiału powtórzeniowego na lekcje chemii lub zajęcia dodatkowe dla uczniów interesujących się analizą chemiczną.

Zadanie treningowe:

Miareczkowano, w pierwszym przypadku (1) 100 cm^3 roztworu kwasu chlorowodorowego (solnego) o stężeniu $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a drugim przypadku (2) 100 cm^3 roztworu kwasu etanowego (octowego) o takim samym stężeniu roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

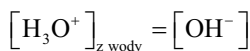
Oblicz pH roztworu miareczkowanego po dodaniu:

a) 0, b) 10, c) 25, d) 40 cm^3 roztworu wodorotlenku sodu.

Przykładowe rozwiązania:

Objaśnienia skrótów: C_0 – stężenie początkowe kwasu solnego lub octowego (analitu); V_c – objętość całkowita; f – stopień zmiareczkowania ($f = 0$ – punkt zerowy, przed dodaniem NaOH; $0 < f < 1$ – po dodaniu NaOH, ale w nadmiarze pozostaje kwas; $f = 1$ – punkt równoważności, (PR); $f > 1$ – w nadmiarze dodawany jest wodorotlenek).

Kwas chlorowodorowy	Kwas etanowy
1a). $f = 0$	2a). $f = 0$
Kwas chlorowodorowy jest mocnym elektrolitem, czyli takim, który w wodzie ulega całkowitej dysocjacji na jony, więc: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}}$ $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $C_{\text{HCl}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,05) = 1,3$ *** Należy pamiętać, że woda ulega autodysocjacji, jest tzw. rozpuszczalnikiem amfiprotycznym, czyli pełni funkcję zarówno kwasu, jak i zasady w teorii Brønstedta-Lowry'ego (może ona zarówno przyjmować jak i oddawać proton): $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Z powyższego równania wynika, że woda w roztworze kwasu jest też źródłem jonów oksoniowych (H_3O^+). Z iloczynu jonowego wody $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (w temp. 298,15 K) wynika, że stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w czystej wodzie, w tej temperaturze, wynosi $10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$. Roztwory kwasów są głównym źródłem jonów H_3O^+, które powodują cofnięcie reakcji dysocjacji wody (zgodnie z regułą przekory). W związku z tym stężenie jonów oksoniowych pochodzących z autodysocjacji wody jest niewielkie i generalnie w zadaniach ich wpływ na wartość pH jest pomijany w obliczeniach. Jednak w przypadku bardzo rozcieńczonych roztworów kwasów (dotyczy to także zasad), dla których ich stężenie jest mniejsze niż $10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, w obliczeniach pH należy uwzględnić wpływ autodysocjacji wody. Przykładowo: w roztworze kwasu HCl o stężeniu $10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, nie uwzględniając wpływu jonów oksoniowych pochodzących z wody, otrzymalibyśmy <u>bezsensowny wynik</u> $\text{pH} = 8$. W tym przypadku: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{z kwasu}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{z wody}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{z kwasu}} = C_{\text{HCl}}$ Natomiast stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{z wody}}$ jest równe stężeniu jonów $[\text{OH}^-]$ pochodzących wyłącznie z autodysocjacji wody:	Kwas etanowy (octowy) należy do słabych kwasów, czyli takich, które w roztworach wodnych nie są całkowicie zdysocjowane (dysocjują w niewielkim stopniu). W wodnym roztworze kwasu octowego, oprócz jonów, znajdują się także niezdisocjowane cząsteczki kwasu. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ W roztworze ustala się stan równowagi, który opisuje stała równowagi dysocjacji K_a: $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ Aby obliczyć pH roztworu słabego kwasu, trzeba wyznaczyć stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$. W tym celu potrzebna jest znajomość wartości K_a. Wartości stałych dysocjacji słabych kwasów i zasad są tabelaryzowane, można je odszukać np. w tablicach maturalnych CKE [3]. Dla kwasu octowego: $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}, \quad \text{p}K_a = 4,756.$ Wartość K_a jest miarą mocy kwasu (elektrolitu). Im większa jest wartość stałej dysocjacji danej substancji, tym ta substancja jest mocniejszym elektrolitem. Niska wartość K_a kwasu octowego (dużo mniejsza od 1) świadczy o tym, że w stanie równowagi w roztworze o przeciętnym stężeniu znajduje się dużo więcej moli cząsteczek niezdisocjowanego kwasu niż jonów. Oprócz stałej dysocjacji, miarą mocy elektrolitu jest też stopień dysocjacji (α), czyli stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do całkowitej liczby moli substancji wprowadzonej do roztworu. Dla roztworu CH_3COOH stopień dysocjacji można przedstawić za pomocą wzoru: $\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{C_0},$ a pomijając wpływ jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ z autodysocjacji wody (jeśli jest to uzasadnione): $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0}.$ Stężenie jonów w roztworze jest wtedy równe: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = C_0 \alpha$ natomiast stężenie równowagowe kwasu: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_0 - C_0 \alpha$ Wówczas: $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(C_0 \alpha)^2}{C_0 - C_0 \alpha} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0 (1 - \alpha)}$ $K_a = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (\text{prawo rozcieńczeń Ostwalda}).$ Przekształcając dalej otrzymujemy równanie kwadratowe, z którego można wyznaczyć α, a następnie stężenie jonów $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i pH: $\alpha^2 C_0 + K_a \alpha - K_a = 0$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C_0$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$



Z iloczynu jonowego wody wynika, że:

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

wówczas sumaryczne stężenie jonów oksoniowych wynosi:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

po przekształceniu otrzymujemy równanie kwadratowe:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{HCl}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_w = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 10^{-8}[\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0$$

Z rozwiązania tego równania wynika, że $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,05 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, czyli $\text{pH} = 6,98$.

Jeżeli stopień dysocjacji α jest dostatecznie niski (przyjmuje się, że powinien być poniżej 0,05 lub 5%) można założyć, że $(1 - \alpha) \approx 1$, wówczas otrzymujemy uproszczony wzór:

$$K_a = \alpha^2 C_o.$$

W przypadku kwasu octowego, dla którego przyjmujemy $\alpha = 0,05$ i $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ otrzymujemy:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \cdot C_o$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_o - (0,05 \cdot C_o),$$

oraz po podstawieniu do wyrażenia na K_a :

$$1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,05 \cdot C_o)^2}{C_o - (0,05 \cdot C_o)}$$

z którego obliczymy wartość C_o :

$$C_o = 0,0067 \approx 0,007 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}.$$

W przypadku tak niskiej wartości α możemy przyjąć, że:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_o - (0,05 \cdot C_o) \approx C_o$$

wówczas:

$$1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,05 \cdot C_o)^2}{C_o}$$

po rozwiązaniu: $C_o = 0,007 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$

Wyznaczona wartość C_o jest 400 razy większa od stałej K_a . Wynika z tego, że znając stężenie słabego kwasu i jego stałą dysocjacji, wystarczy obliczyć wartość $\frac{C_o}{K_a}$ i jeżeli stosunek ten jest ≥ 400 (co jest równoważne z $\alpha \leq 0,05$), możemy w obliczeniach pH skorzystać z uproszczonego wzoru.

Z danych z zadania (pkt. 2a) wynika, że:

$$C_o = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad \text{oraz} \quad \frac{C_o}{K_a} = \frac{0,05}{1,75 \cdot 10^{-5}} > 400$$

Zatem korzystając z uproszczonego wyrażenia na K_a wyliczamy:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_o}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,05}} = 0,0187$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha C_o = 9,35 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log(9,35 \cdot 10^{-4}) = 3,03$$

Stężenie jonów H_3O^+ można wyznaczyć także bezpośrednio z wyrażenia na K_a (pomijając obliczanie α) po odpowiednich przekształceniach, rozwiązując równanie kwadratowe:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_o - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_o = 0$$

Jeżeli $\frac{C_o}{K_a} \geq 400$ (czyli $\alpha \leq 0,05$) to wielkość $[H_3O^+]$ w wyrażeniu $C_o - [H_3O^+]$ jest bardzo mała w porównaniu z C_o i można ją pominąć, to wówczas:

$$C_o - [H_3O^+] \approx C_o \quad \text{czyli} \quad K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_o}$$

$$[H_3O^+]^2 = K_a \cdot C_o$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_o}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05} = 9,35 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = 3,03$$

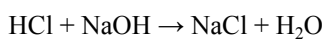
1b). dla $0 < f < 1$

$$C_{\text{HCl}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{H}^+} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ dm}^3$$



$$n_{\text{H}^+}^0 = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol};$$

$$n_{\text{OH}^-}^0 = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol};$$

$$V_c = 110 \text{ cm}^3 = 0,11 \text{ dm}^3$$

Liczba moli	H^+	OH^-
n^0	0,005	0,002
Δn	-0,002	-0,002
n^k	0,003	0

W nadmiarze pozostaje kwas solny, który decyduje o kwasowym odczynie roztworu w tym punkcie.

$$[H_3O^+] = \frac{n}{V_c} = \frac{0,003}{0,11}$$

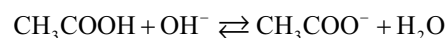
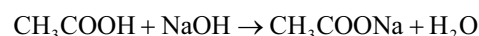
$$= 0,0273 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log(0,0273)$$

$$= 1,56$$

2b). dla $0 < f < 1$

Od chwili wprowadzenia pierwszej porcji NaOH w roztworze znajduje się oprócz kwasu octowego również octan sodu:



$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}; V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,01 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol}$$

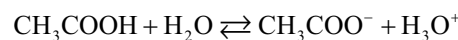
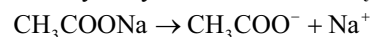
$$n_{\text{NaOH}}^0 = n_{\text{OH}^-}^0 = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol}$$

Liczba moli	CH_3COOH	OH^-	CH_3COO^-
n^0	0,005	0,002	0
Δn	-0,002	-0,002	+0,002
n^k	0,003	0	0,002

Po dodaniu 10 cm^3 NaOH w roztworze znajduje się $0,003$ mola CH_3COOH oraz $0,002$ mola jonów CH_3COO^- , zatem na tym etapie miareczkowania mamy do czynienia z buforem octanowym, czyli mieszaniną słabego kwasu i sprzężonej z nim zasady (soli tego kwasu i mocnej zasady): $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

Roztwór buforowy to taki roztwór, który charakteryzuje się tym, że dodatek niewielkich ilości mocnego kwasu lub mocnej zasady nie powoduje znacznych zmian jego pH (na krzywej miareczkowania obserwuje się wtedy charakterystyczne jej wypłaszczenie wartości pH przed osiągnięciem PR).

W otrzymanym buforze zachodzą reakcje dysocjacji jego składników:



Z równań tych wynika, że oba składniki buforu dostarczają jonów CH_3COO^- , ale to całkowicie zdysocjowana sól jest ich głównym źródłem. Dodatkowo jony octanowe hamują reakcję dysocjacji kwasu octowego (zgodnie z regułą przekory). Stan równowagi opisuje stała K_a kwasu octowego:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

W związku z powyższym całkowite stężenie jonów octanowych jest sumą stężenia jonów octanowych pochodzących z soli oraz kwasu:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_s + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_k$$

Octan sodu dysocjuje całkowicie na jony więc:

$$C_s = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_s$$

Ze względu na to, że kwas octowy dysocjuje w niewielkim stopniu:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_s \gg [\text{CH}_3\text{COO}^-]_k$$

możemy przyjąć (nie popełniając znaczącego błędu), że całkowite stężenie $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s$ oraz $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_k$ i wówczas po podstawieniu do wyrażenia na K_a :

$$K_a = \frac{C_s [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_k} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_k}{C_s}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \left(\frac{\frac{n_k}{V_c}}{\frac{n_s}{V_c}} \right) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{n_k}{n_s}$$

Uwzględniając dane z tego pkt. zadania otrzymujemy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,75 \cdot 10^{-5} \left(\frac{0,003}{0,002} \right) = 2,625 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log(2,625 \cdot 10^{-5}) = 4,58$$

Dokonując matematycznego przekształcenia powyższego wyrażenia na K_a doprowadzamy do wyprowadzenia równania wiążącego pH z mocą kwasu $\text{p}K_a$, gdzie: $\text{p}K_a = -\log K_a$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_k}{C_s}$$

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \log K_a + \log \frac{C_k}{C_s} \quad / \cdot (-1)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{C_k}{C_s} \quad \text{lub} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_s}{C_k}$$

Otrzymana zależność jest to tzw. równanie Hendersona-Hasselbalcha stosowane do obliczeń pH roztworów buforowych (często przedstawiane w informacjach wstępnych zadań maturalnych).

$$\text{pH} = 4,756 + \log \left(\frac{0,2 \cdot 0,01}{0,05 \cdot 0,1 - 0,2 \cdot 0,01} \right) = 4,58$$

1c). dla $f = 1$

$$C_{\text{HCl}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{H}^+} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ dm}^3$$

2c). dla $f = 1$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}; \quad V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol}$$



$$n_{\text{H}^+}^0 = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol};$$

$$n_{\text{OH}^-}^0 = 0,2 \cdot 0,025 = 0,005 \text{ mol};$$

$$n_{\text{H}^+}^0 = n_{\text{OH}^-}^0 \Rightarrow f = 1 \text{ (PR)}$$

Następuje całkowite zobojętnienie, roztwór staje się obojętny.

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

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

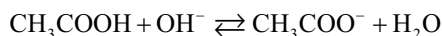
czyli

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = -\log(10^{-7}) = 7$$

$$n_{\text{NaOH}}^0 = n_{\text{OH}^-}^0 = 0,2 \cdot 0,025 = 0,005 \text{ mol}$$

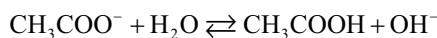
$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = n_{\text{OH}^-}^0$$



Liczba moli	CH ₃ COOH	OH ⁻	CH ₃ COO ⁻
n^0	0,005	0,005	0
Δn	-0,005	-0,005	+0,005
n^k	0	0	0,005

Po dodaniu 25 cm³ roztworu NaOH w roztworze znajduje się 0,005 mola jonów octanowych powstałych z dysocjacji soli pochodzącej od słabego kwasu i mocnej zasady (CH₃COONa), która ulega hydrolizie anionowej, a odczyn roztworu nie jest obojętny, lecz zasadowy. Mamy do czynienia z osiągnięciem PR.

W roztworze zachodzi odwracalna reakcja hydrolizy soli:



Jon octanowy jest zasadą (zgodnie z teorią Brönsteda). Równowagę tej reakcji opisuje więc stała dysocjacji zasadowej K_b , wyrażona równaniem:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Z iloczynu jonowego wody wynika, że:

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

a po podstawieniu do wyrażenia na K_b

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

otrzymujemy zależność:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a}$$

i uwzględniając ją w równaniu na K_b otrzymujemy:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Wprowadzając dane z omawianego pkt. zadania obliczamy:

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{n}{V_c} = \frac{0,005}{0,125} = 0,04 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

ponieważ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ oraz równowagowe stężenie

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) - [\text{OH}^-],$$

to zależność na K_b przyjmuje postać:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} - [\text{OH}^-]}$$

Stężenie jonów OH⁻ wyliczymy z równania kwadratowego:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_b[\text{OH}^-] - K_b C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0$$

$$[\text{OH}^-]^2 + 5,71 \cdot 10^{-10} [\text{OH}^-] - 5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,04 = 0$$

$$[\text{OH}^-] = 4,78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Ze względu na to, że $\frac{C}{K_b} = \frac{0,04}{5,71 \cdot 10^{-10}} > 400$, możemy skorzystać z uproszczenia:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,04} = 4,78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Jak wynika z powyższych obliczeń, korzystając z uproszczenia nie popełniamy błędu (wynik stężenia jonów OH^- jest identyczny).

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(4,78 \cdot 10^{-6}) = 5,32$$

$$\text{pH} = 14 - 5,32 = 8,68$$

1d). dla $f > 1$

$$C_{\text{HCl}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{H}^+} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,04 \text{ dm}^3$$



$$n_{\text{H}^+}^0 = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol};$$

$$n_{\text{OH}^-}^0 = 0,2 \cdot 0,04 = 0,008 \text{ mol};$$

$$V_c = 140 \text{ cm}^3 = 0,14 \text{ dm}^3$$

Liczba moli	H^+	OH^-
n^0	0,005	0,008
Δn	-0,005	-0,005
n^k	0	0,003

W nadmiarze pozostaje wodorotlenek sodu, który decyduje o zasadowym odczynie roztworu w tym punkcie.

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{V_c} = \frac{0,003}{0,14} = 0,0214 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$= -\log(0,0214) = 1,67$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,67 = 12,33$$

2d). dla $f > 1$

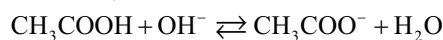
$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}; V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3};$$

$$V_{\text{NaOH}} = 0,04 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}}^0 = n_{\text{OH}^-}^0 = 0,2 \cdot 0,04 = 0,008 \text{ mol}$$

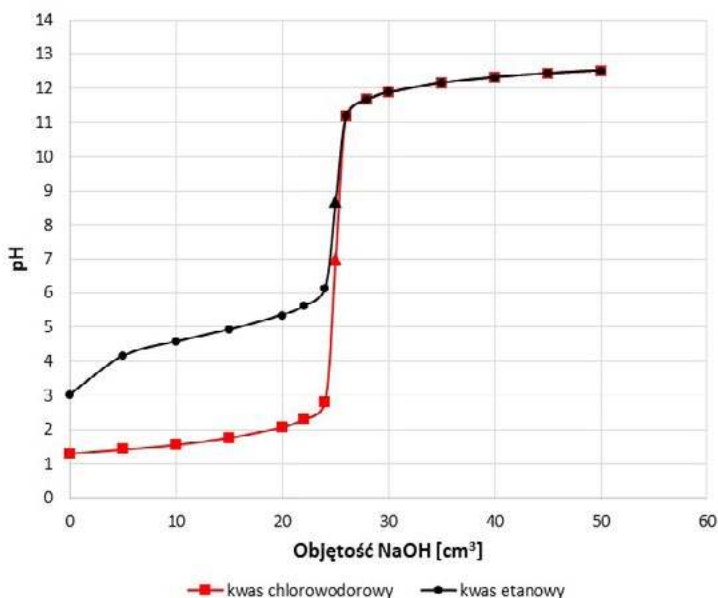


Liczba moli	CH_3COOH	OH^-	CH_3COO^-
n^0	0,005	0,008	0
Δn	-0,005	-0,005	+0,005
n^k	0	0,003	0,005

Po przekroczeniu PR w nadmiarze pozostaje wodorotlenek sodu, który cofa hydrolizę soli (octan sodu), dzięki temu pH roztworu zależy już tylko od ilości dodanych w nadmiarze jonów OH^- , które decydują o zasadowym odczynie roztworu.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log\left(\frac{n_{\text{OH}^-}}{V_c}\right) = -\log\left(\frac{0,003}{0,14}\right) = 1,67$$

$$\text{pH} = 14 - 1,67 = 12,33$$



Rys. 1. Porównanie krzywych miareczkowania roztworu kwasów chlorowodorowego i octowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. ▲ – zaznaczono punkty równoważności (PR).

Na podstawie powyższych rozwiązań obliczono wartości pH roztworów miareczkowanych dla różnych objętości zastosowanego titranta. Ich znajomość pozwoliła na wykreślenie krzywych miareczkowania kwasów solnego i octowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodu (Rys. 1). Jak wynika z przedstawionych wykresów, krzywa miareczkowania słabego kwasu octowego rozpoczyna się przy wyższej wartości pH niż w przypadku miareczkowania mocnego kwasu solnego, przy takim samym stężeniu dla obydwa roztworów.

W punkcie zerowym ($f = 0$) krzywej miareczkowania wartość pH roztworu kwasu solnego, który jest mocnym elektrolitem i całkowicie zdysocjowanym, wyznacza się bezpośrednio ze stężenia kwasu, ponieważ $[HCl] = [H^+]$. Wartość początkowa pH roztworów mocnych kwasów zależy więc tylko od ich stężenia. Natomiast wyjściowa wartość pH roztworu kwasu octowego, który jest słabym elektrolitem, zależy nie tylko od jego stężenia, ale także od wartości jego stałej dysocjacji K_a (podobnie będzie dla innych słabych kwasów).

Obydwe krzywe różni także wielkość tzw. skoku krzywej miareczkowania oraz wartość pH w PR. Skok krzywej miareczkowania, czyli gwałtowna zmiana pH, która spowodowana jest dodaniem niewielkiej ilości titranta (zazwyczaj jedna kropla), jest znacznie większy podczas miareczkowania roztworu kwasu solnego. W tym przypadku niewielka ilość zasady powoduje całkowite zobojętnienie kwasu, ale także w roztworze pojawia się jej nadmiar, co powoduje gwałtowny wzrost wartości pH roztworu miareczkowanego [1, 2]. Podsumowując, wartość pH w PR podczas miareczkowania roztworów mocnych kwasów roztworem mocnej zasady wynosi 7, natomiast w przypadku miareczkowania słabych kwasów jest większa od 7, wyjaśniono to w rozwiązaniu pkt. 1 i 2(c) zadania.

dr Paweł Piszcz

IV Liceum Ogólnokształcące im. Jana Pawła II w Łukowie

Literatura:

- [1] R. Kocjan, *Chemia analityczna, Analiza jakościowa, Analiza ilościowa klasyczna I*; Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2002.
- [2] T. Lipiec, Z. S. Szmal, *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1997.
- [3] *Wybrane wzory i stałe fizykochemiczne na egzamin maturalny z biologii, chemii i fizyki*, CKE, formuła 2023.
- [4] Z. Galus (red.), *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, PWN, Warszawa 1998.

Porosty ratują beton

Beton jest najszersze stosowanym materiałem budowlanym na Ziemi, jednak ma niebezpieczną wadę, jaką jest łatwe pęknięcie. Te pęknięcia, duże lub małe, mogą prowadzić do katastrof budowlanych, takich jak zawalenie się budynku, mostu lub wiaduktów na autostradach.

Beton powstaje poprzez zmieszanie kruszonego kamienia i piasku z gliną w proszku i wapieniem w proszku. Po dodaniu wody połączenie twardnieje w wyniku reakcji chemicznej zwanej hydratacją. Po stwardnieniu staje się wystarczająco mocny, aby utrzymać wszystko, od ciężarów 18-kołowych przejeżdżających przez mosty po ludzi mieszkających w wysokich wieżowcach. Jednak siły natury, takie jak cykle zamarzania i rozmrażania, skurcz wysychania i duże obciążenia, powodują pęknięcia. Nawet te ledwo widoczne gołym okiem mogą umożliwić cieczom i gazom dotarcie do wbudowanych wzmocnień stalowych, powodując korozję i osłabiając konstrukcję.

Okazuje się, że w rozwiązaniu tego problemu mogą pomóc porosty, które możemy zobaczyć na drzewach i skałach. Ich prawdziwe piękno

tkwi w unikatowym symbiotycznym systemie grzybów i alg, czyli sinic, które tworzą samowystarczalne partnerstwo, pozwalając im rozwijać się nawet w najtrudniejszych warunkach. Zainspirowani tym naukowcy stworzyli syntetyczny system porostów, współpracujących ze sobą jak naturalne porosty. Ich system wykorzystuje sinice, które zamieniają powietrze i światło słoneczne w pożywienie oraz grzyby nitkowate, które wytwarzają minerały uszczelniające pęknięcia. Współpracując, te mikroby przetrwają tylko na powietrzu, przy dostępie światła i w wodzie. Autonomia tego systemu odróżnia go od poprzednich samonaprawiających się betonowych przedsięwzięć.

W testach laboratoryjnych te pary mikroorganizmów były w stanie rozwijać się i produkować minerały wypełniające pęknięcia w betonie. To efekt wielu lat badań naukowców z Uniwersytetu teksańskiego, do masowego zastosowania tego rozwiązania droga wydaje się jeszcze daleka.

<https://www.sciencedaily.com/releases/2025/05/250507125653.htm>

Lód jako rozpałka fajerwerki zapalane lodem

Marek Ples

Pomysł wzniesienia ognia przy użyciu lodu może wydawać się sprzeczny z intuicją i zdrowym rozsądkiem. Woda jednoznacznie kojarzy się z gaszeniem płomienia, chłodzeniem, tłumieniem reakcji egzotermicznych. Trudno o materiał, który w potocznym wyobrażeniu pełniłby bardziej jednoznacznie przeciwstawne funkcje wobec procesu spalania. Lód, jako zestalone H_2O , w zwykłych warunkach pozbawiony jest cech łatwopalności, a jego właściwości fizyczne, takie jak wysoka pojemność cieplna i znaczna entalpia topnienia czynią go raczej środkiem gaśniczym niż rozpałką. Wszystko to sprawia, że lód wydaje się niezdolny do wzbudzenia jakiegokolwiek reakcji zapalnej.

Warto zauważyć, że woda jako związek chemiczny cechuje się niezwykle wieloma właściwościami, które wynikają z jej struktury molekularnej i silnych wiązań wodorowych. Jest to ciecz o wyjątkowo wysokim punkcie wrzenia i topnienia jak na związek o tak małej masie cząsteczkowej. Jej gęstość osiąga maksimum w temperaturze $4^{\circ}C$, co ma istotne konsekwencje dla procesów biologicznych i interakcji środowiskowych. Po zestaleniu, woda zwiększa swoją objętość, co powoduje zmniejszenie gęstości lodu względem cieczy. Co więcej, jako uniwersalny rozpuszczalnik, woda w stanie ciekłym ułatwia szereg reakcji chemicznych.

Warto zauważyć, że nauka niejednokrotnie podważa nasze codzienne wyobrażenia, ukazując zaskakujące konsekwencje subtelnych właściwości fizycznych i chemicznych. W niniejszym artykule chcę przedstawić doświadczenie, w którym lód – pozornie bierna substancja – od-

grywa kluczową rolę w inicjowaniu gwałtownego zapłonu mieszaniny reakcyjnej. Nie chodzi jednak o zwykłe zjawisko cieplne, ale o precyzyjnie zaprojektowane doświadczenie, w którym lód pełni funkcję katalizatora.

Przedstawiony poniżej eksperyment, będący modyfikacją klasycznych pokazów z pogranicza chemii i fizyki, ma nie tylko walory dydaktyczne, ale również inspiruje do krytycznego myślenia o pozornie oczywistych zjawiskach. W warunkach laboratoryjnych, gdzie kontroluje się wszystkie istotne parametry okazuje się, że nawet kostka lodu może stać się inicjatorem zapłonu.

Czego potrzebujemy?

Aby przeprowadzić doświadczenie musimy zgromadzić materiały takie jak:

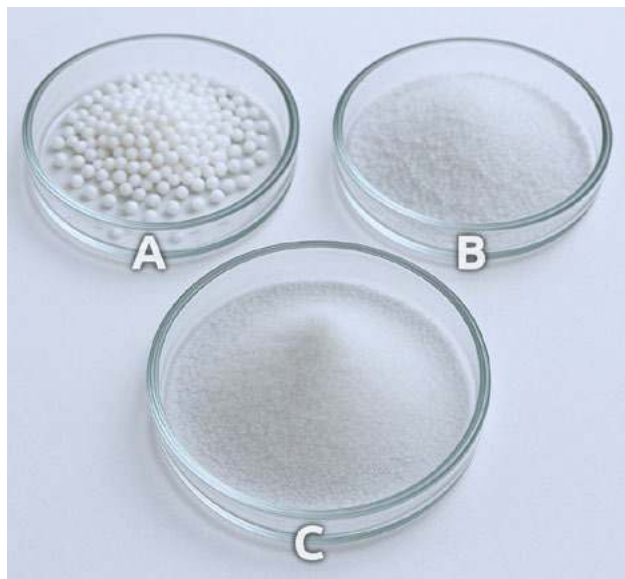
- cynk Zn (proszek),
- azotan(V) amonu NH_4NO_3
- chlorek amonu NH_4Cl
- azotan(V) baru $Ba(NO_3)_2$

Cynk jest metalem zaliczanym do grupy metali przejściowych, o liczbie atomowej 30. W warunkach normalnych wykazuje dobrą przewodność elektryczną i cieplną, choć nie dorównuje pod tym względem miedzi czy srebru. Jest metalem stosunkowo reaktywnym – zwłaszcza w obecności kwasów, z którymi reaguje, wydzielając wodor. W roztworach wodnych cynk ulega utlenieniu do kationu Zn^{2+} , co czyni go popularnym składnikiem ogniów galwanicznych i reakcji redoks. Jego wysoka reaktywność powoduje, że z łatwością może uczestniczyć w gwałtownych reakcjach egzotermicznych, szczególnie w obecności silnych utleniaczy. Chociaż cynk w postaci litej ma barwę srebrzystobiałą, to w potrzebnej nam w doświadczeniu formie proszku jest ciemnoszary (Fot. 1).

Azotan(V) amonu ma silne właściwości higroskopijne i pozostawiony w wilgotnym powietrzu po pewnym czasie wręcz rozpuszcza się w pochłoniętej wodzie. Kryształ zbudowany z kationów amonowych i anionów azotanowych(V) stanowi niezwykle cenny nawóz sztuczny, ponieważ zawiera przyswajalny azot w obu swoich jonach. W warunkach odpowiednio wysokiej temperatury, a zwłaszcza pod zwiększonym ciśnieniem, może ulec rozkładowi (czasem wręcz wybuchowemu), prowadząc do gwałtownego wydzielania gazowych produktów: głównie azotu, jego tlenków i wody. Te cechy sprawiają, że azotan amonu znajduje zastosowanie zarówno w rolnictwie, jak i w przemyśle chemicznym, a nawet w produkcji materiałów wybuchowych [1]. Jest doskonałym utleniaczem.



Fot. 1 – Metaliczny cynk w formie proszku



Fot. 2 – Substancje użyte w doświadczeniu; A – azotan(V) amonu, B – chlorek amonu, C – azotan(V) baru

Także azotan(V) baru jest silnym utleniaczem. Ze względu na te swoje właściwości, związek ten znajduje zastosowanie w pirotechnice, gdzie dodatkowo odpowiada m.in. za barwienie płomienia na zielono.

Chlorek amonu to sól powstająca w wyniku reakcji amoniaku NH_3 z kwasem solnym $\text{HCl}_{(\text{aq})}$. W podwyższonej temperaturze sublimuje – przechodzi bezpośrednio ze stanu stałego w gazowy, co może być obserwowane jako powstawanie białego „dymu” podczas ogrzewania. Ze względu na swoją zdolność do wywiązywania amoniaku i chlorowodoru w reakcji termicznego rozkładu, może służyć jako źródło tych lotnych reagentów w doświadczeniach chemicznych. Choć sam nie jest substancją łatwopalną ani silnie reaktywną, jego obecność może wpływać na przebieg reakcji.

Poza cynkiem, wszystkie pozostałe wykorzystane w doświadczeniu substancje mają postać białych ciał krystalicznych (Fot. 2).

Musimy pamiętać o ostrożności, ponieważ szczególnie azotan baru wykazuje właściwości toksyczne, a wpływ pozostałych substancji na organizm także może być niekorzystny. Dodatkowo trzeba uważać, aby **nigdy** nie ucierać ani nie ubijać mieszanin reduktorów (proszek cynkowy) z utleniaczami (azotan(V) amonu, azotan(V) baru), ponieważ może to prowadzić do niekontrolowanego zapłonu, czy nawet eksplozji [2]. Konieczne jest stosowanie odpowiednich środków ochrony osobistej, a doświadczenie powinno być prowadzone pod dyktando lub za przezroczystą osłoną, szczególnie w przypadku obecności widzów.

Przygotowanie mieszaniny

Ważne jest to, że wszystkie substancje, jakich użyjemy muszą być bardzo dokładnie wysuszone – obecność wilgoci jest całkowicie wykluczona.

Wszystkie substancje (poza oczywiście cynkiem) uciery najpierw **osobno** na drobny proszek. Jeśli stosujemy do tego jeden moździerz, to musi on zostać dokładnie wyczyszczony, a najlepiej umyty po każdej substancji. Tych ostrzeżeń nie wolno zlekceważyć, ponieważ mogłoby się to skończyć groźną eksplozją.

Następnie, na arkuszu papieru odważamy 4 g pyłu cynkowego, 0,4 g azotanu(V) baru, 1 g chlorku amonu oraz 4 g azotanu(V) amonu [3]. Substancje mieszamy dokładnie poprzez przesypywanie z arkusza na arkusz lub poprzez przesiewanie sitem – nigdy przez ucieranie. Nie radzę powiększać znacznie skali doświadczenia. Mieszaniny nie wolno przygotowywać na zapas i należy ją zużyć bezpośrednio po zmieszaniu.

Przygotowaną mieszaninę usypujemy na ognioodpornej podstawie (azbestowej) w niewielki kopczyk, a całość ustawiamy na większej odpornej na wysoką temperaturę podstawie (Fot. 3).

W celu zainicjowania reakcji na wierzchu kopczyka umieszczamy kostkę lodu (Fot. 4).



Fot. 3 – Gotowa mieszanina



Fot. 4 – Umieszczanie lodu w mieszaninie reakcyjnej



Fot. 5 – Etapy reakcji: A – początek, efekty akustyczne i powstawanie oparów, B – zapłon, C – finał

Od tego momentu dalszy przebieg doświadczenia należy obserwować z bezpiecznej odległości, a jeszcze lepiej zza przezroczystej osłony, np. z pleksiglasu.

Widoczny efekt reakcji rozpoczyna się zwykle już po kilku-kilkunastu sekundach i objawia się efektami akustycznymi (szumem lub syczeniem) oraz powstawaniem obłoku oparów (Fot. 5A).

W niedługim czasie od zaobserwowania pierwszych objawów reakcji dochodzi do gwałtownego zapłonu (Fot. 5B) i cała mieszanina spala się, emitując dużą ilość białego dymu i syjąc iskrami (Fot. 5C).

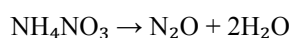
W razie braku lodu, reakcję oczywiście można zainicjować także kroplą wody.

Efekt doświadczenia jest bardzo widowiskowy i oddziałuje na wyobraźnię. Zastanówmy się jednak, jakie mechanizmy nim kierują.

Wyjaśnienie

Rozkład azotanu(V) amonu jest katalizowany przez jony chlorkowe dostarczane przez chlorek amonu, a także przez wodę – wystarczą nawet jej mikroskopijne ilości powstałe w ciągu paru sekund na powierzchni topniejącego

lodu. Reakcja jest autokatalityczna, ponieważ w jej trakcie powstaje także woda:



W miarę postępu reakcji wzrost temperatury prawdopodobnie powoduje stopienie azotanu(V) amonu (temperatura topnienia ok. 170°C), co umożliwia reakcję z cynkiem i jego utlenianie [4]. Azotan(V) baru dodatkowo przyspiesza reakcję, powodując też zabarwienie płomienia na delikatnie zielony kolor.

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] Cook M. A., *The Science of Industrial Explosives*, IRECO Chemicals, 1974
- [2] Martel B., Cassidy K., *Chemical Risk Analysis: A Practical Handbook*, Butterworth-Heinemann, 2004, str. 362
- [3] Roesky H. W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, 2001, str. 29-30
- [4] Zapp K. H., *Ammonium Compounds*, w: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012

Pierwiastki ziem rzadkich z baterii

Naukowcy z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie opracowali nową metodę odzyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z baterii niklowo-wodorkowych, tzw. paluszków. Pierwiastki wykorzystywane m.in. do produkcji samochodów elektrycznych i laptopów są kluczowe dla rozwoju nowoczesnego przemysłu.

Kierownik Katedry Chemii Nieorganicznej UMCS prof. Dorota Kołodziejka powiedziała PAP, że jej zespół pozyskuje pierwiastki z akumulatorów niklowo-wodorkowych, czyli popularnych baterii R3 i R6. Tzw. paluszki są sklasyfikowane jako materiał niebezpieczny i podlegają zbiórce. Po zdjęciu obudowy naukowcy wydobywają z wnętrza akumulatorów tzw. masę czarną, w której znajdują się cenne pierwiastki.

„Na bazie wieloletnich badań doszliśmy do wniosku, że m.in. kwas iminodiburszynowy (IDHA) będzie tym ekonomicznym czynnikiem, który pozwoli wydobyć z baterii cenne pierwiastki z grupy

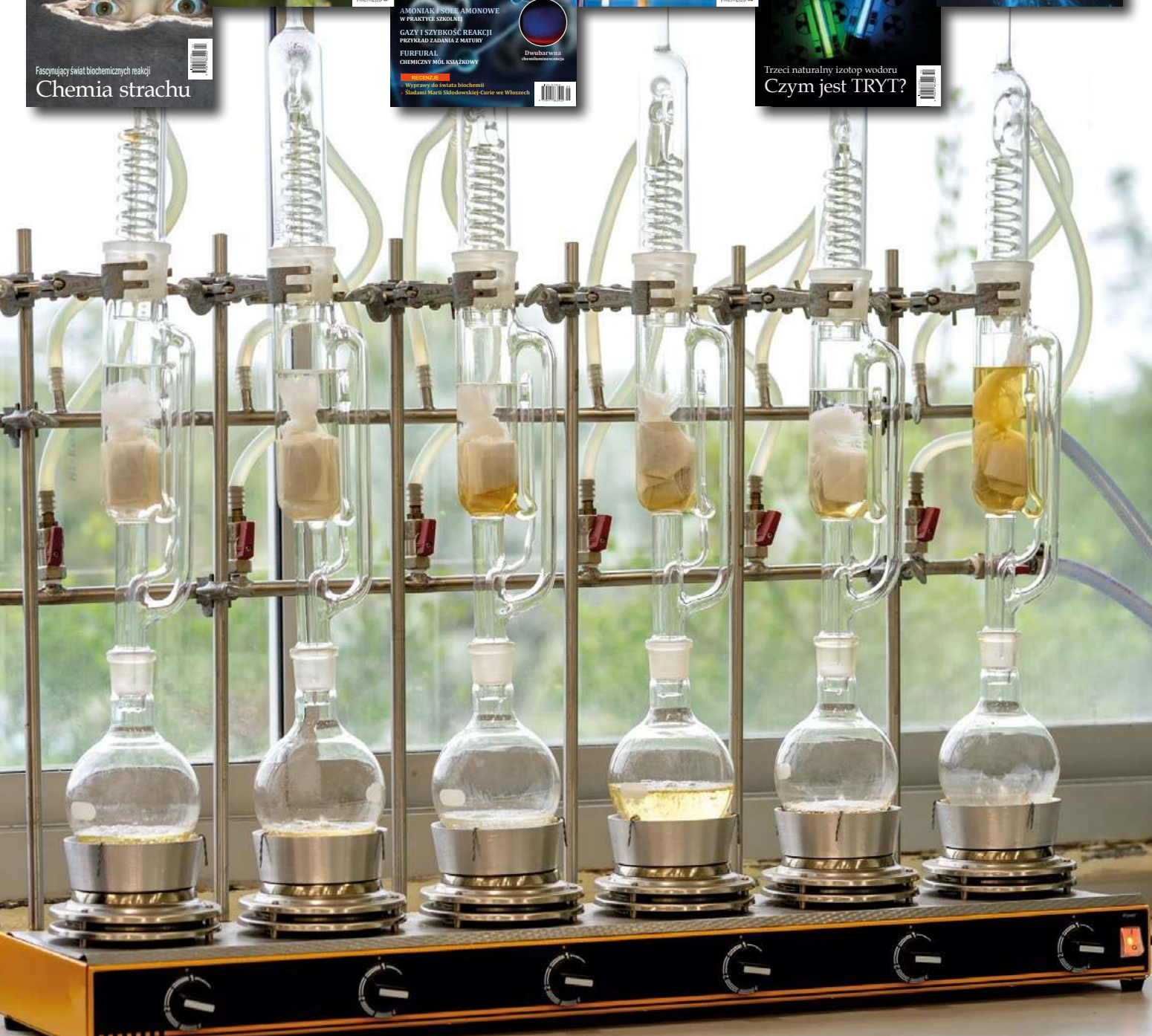
lantanowców, takie jak lantan, cer czy neodym, ale też inne pierwiastki, m.in. nikiel, kobalt, cynk” – wyjaśniła prof. Kołodziejka.

Obecnie przy wydzielaniu pierwiastków ziem rzadkich powszechnie stosowane są typowe kwasy i ekstrahenty, czyli ciekłe rozpuszczalniki. W grupie kwasów najczęściej wykorzystuje się kwasy azotowy, siarkowy i chlorowodorowy. Prof. Kołodziejka wyjaśniła, że tego typu kwaśne odpady są trudne do zagospodarowania i przyczyniają się do degradacji środowiska. Dlatego naukowcy z UMCS oparli swoją metodę na bezpiecznych dla człowieka nowych czynnikach biodegradowalnych.

Jak dodała chemiczka, osobnym problemem jest rozdzielenie wydzielonych pierwiastków. Naukowcy wykorzystują do tego sorbenty i materiały hybrydowe. Zespół prof. Kołodziejki projektuje je samodzielnie w oparciu o chitozan, alginiany i biowęgl oraz inne materiały, które można pozyskać niskim kosztem. PAP – Nauka w Polsce

Rocznik 2024 letni rabat do 80%!

Oferta ważna do wyczerpania nakładu



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

eprasa.pl fd2095a74f

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole”



- Amigdalina – wstęp do świata związków naturalnych
- Do czego służą glikole?
- Na grzyby ostrożnie, ale i po zdrowie
- Właściwości prozdrowotne arabinoksylianów
- Cyklopeptydy jako leki
- Lignany – związki znane i nieznane
- Natura cyklozwiązków

WERSJA
ELEKTRONICZNA
PLIK PDF

**Cena
25 zł**
(w tym VAT 8%)

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

eprasa.pl fd2095a74f