

Chemia w programie
DIPLOMA

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 4
lipiec/sierpień 2025
377 (LXVI) indeks 354562
CENA 50,00 zł
(w tym 8% VAT)

Biopolimery z krewetek

Itr, erb, terb, iterb
Cztery ciekawe
pierwiastki

56. Międzynarodowa
Olimpiada Chemiczna

Rozwiązania
zadań teoretycznych

Próby Tollensa
i Trommera

Utlenianie jonów
mrówczanowych

Doświadczenia
Chemiluminescencja
singletowego tlenu



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 1327225113



Szanowni Państwo!

Zapewne jednym z argumentów za lekturą niniejszego wydania naszego czasopisma będzie pokazana na okładce apetyczna krewetka, której jednak nie kulinarne, a chemiczne zalety omawia w swoim artykule Pani dr Joanna Kurek. Pancerze skorupiaków są bowiem głównym źródłem chityny, z której otrzymuje się chitozan – biopolimer o niezwykle właściwościach i wynikających z nich rozlicznych zastosowaniach. Jest więc oczywiste, że każdy nauczyciel chemii powinien mieć aktualną wiedzę o chitozanie, którą może podzielić się z uczniami, zapewniając im w ten sposób elementarną orientację w zakresie ważnych materiałów biopolimerowych. Dodajmy, że artykuł zawiera również opis eksperymentu, pokazującego jak otrzymać chitozan z chityny.

Z kolei Pan dr Romuald Hassa, w obszernym i niemal encyklopedycznym opracowaniu, opisuje fascynującą historię odkryć oraz właściwości i liczne zastosowania mniej zwykle znanych, ale godnych uwagi pierwiastków – itru, erbu, terbu i iterbu, z uwzględnieniem ich zróżnicowanego składu izotopowego. Jest to więc opracowanie z pogranicza chemii i radiochemii tych pierwiastków.

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna” Pan mgr Marek Ples opisuje tym razem prosty i efektowny eksperyment, w którym powstaje świecąca czerwono, wzbudzona odmiana cząsteczkowego tlenu, zwana – z powodu jej struktury elektronowej – tlenem singletowym, dla odróżnienia od „zwykłego” tlenu trypletowego. Poza samą w sobie fascynującą obserwacją, interpretacja tego eksperymentu pozwala wniknąć w problematykę elektronowych stanów podstawowych i wzbudzonych jednej z najważniejszych dla nas molekuł.

W odniesieniu do zagadnień diskutowanych na lekcjach chemii z pewnością zwróci Państwa uwagę druga część opracowania Pana dr. Mariusza Łukaszewskiego i Pana mgr. Leonarda Nowakowskiego, omawiająca fundamentalne zagadnienia termodynamicznej i kinetycznej charakterystyki procesów chemicznych. Tym razem ma to miejsce w odniesieniu do klasycznych prób Trommera i Tollensa z udziałem jonów mrówczanowych, co wymaga, jak się okazuje, pogłębionej analizy.

Gorąco polecam także opracowanie Pani mgr Katarzyny Czapli i Pana mgr. Michała Kwiatkowskiego, porównującego polską i międzynarodową maturę z chemii w programie DIPLOMA, a porównanie to jest, moim zdaniem, niezwykle pouczające i powinno stać się inspiracją do poważnych przemyśleń nad podstawą programową nauczania chemii w naszym kraju oraz sposobem oceniania zadań maturalnych. Do problematyki zadań maturalnych powrócimy jeszcze w najbliższych numerach. Na koniec, w kąci olimpijskim przedstawiamy sprawozdanie z zakończonej już, 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej oraz ostatnią część sprawozdania z ubiegłorocznej 56. IChO w Rijadzie – rozwiązania zadań teoretycznych.

Zycząc Państwu przyjemnej lektury!

*Nauczycielom, uczniom i pracownikom oświaty
życzymy sukcesów i satysfakcji w nowym roku
szkolnym!*

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Złotodajne bakterie • Plastik jest passé?
- Sposób na „wieczne chemikalia” • Rakotwórczy aloes?



6 Biopolimery z krewetek, czyli czym jest chitozan i do czego służy? • Joanna Kurek

Chitozan, należący do polisacharydów, wykazuje niezwykle szerokie spektrum działania biologicznego. Co więcej, istnieją dziesiątki kombinacji otrzymania różnorodnych jego pochodnych.

15 Czterej bracia z wioski Ytterby

- Romuald Hassa
- Bohaterami artykułu są czterej bracia – poczynając od najstarszego itru, przez bliźniaków – erb i terb, a kończąc na najmłodszym – iterbie.



Olimpiady i konkursy

22 Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej z 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2024/2025

27 56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21–30.07.2024 r.). Rozwiązania zadań teoretycznych • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Guńka, Piotr Kwiatkowski

Metodyka i praktyka szkolna

34 Chemia w programie DIPLOMA Matury Międzynarodowej

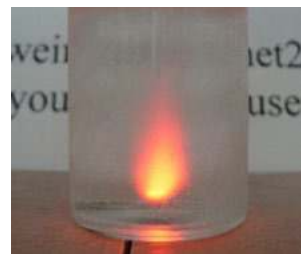
- Katarzyna Czapla, Michał Kwiatkowski
- Organizacja Matury Międzynarodowej (International Baccalaureate, IB) została założona w 1968 roku w Szwajcarii. Od tego czasu zyskała status prestiżowego programu edukacyjnego, dostępnego obecnie w ponad 150 krajach.

41 WYBITNE JEDNOSTKI. Recenzja książki

- Joanna Jankowska

42 Chemiluminescencja singletowego tlenu.

- Osobliwy przypadek • Marek Ples
- Chemiluminescencja to fascynujące zjawisko emisji światła, będące bezpośrednim skutkiem reakcji chemicznych.



44 Termodynamiczne i kinetyczne aspekty utleniania jonów mrówczanowych odczynnikami Tollensa i Trommera

- Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski
- Wybranymi do analizy procesami będą próby utlenienia anionów mrówczanowych przez odczynniki Tollensa i Trommera.

50 Lakiery do paznokci lekami? • PAP – Nauka w Polsce

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

CENA 50,00 zł
(w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Adobe Stock

Złotodajne bakterie

Chociaż tytuł może sugerować, iż pewne bakterie mogą pełnić rolę swoistego kamienia filozoficznego, o którym marzyli (i którego nieustannie poszukiwali) alchemicy, nie są one jednak zdolne do transmutacji, lecz jedynie do selektywnego przetwarzania związków złota z otoczenia w grudki (nanocząstki) tego metalu. Pałeczki *Cupriavidus metallidurans*, bo o nich tu mowa, są niezwykle także z tego powodu, że potrafią egzystować w środowiskach ekstremalnych, ze względu na wysoką zawartość zwykle toksycznych związków metali ciężkich, takich jak miedź i kadm, a także złoto, pochodzących, obok „życiodajnego” wodoru, z okresowego rozpadu minerałów je zawierających. Jednak bakterie zdołały na drodze ewolucji przystosować się do takich warunków, przy okazji wytwarzając metaliczne złoto z jego związków. Zjawisko to jest znane co najmniej od 2009 roku, gdy opisał je zespół prof. D. H. Niesa z *Martin Luther University Halle-Wittenberg* (Niemcy), ale nieznanym pozostawał szczegółowy mechanizm tego procesu, który – ujawniony w toku późniejszych badań – okazał się niezwykle wyrafinowany [1-5].

Choć od opublikowania kluczowej pracy na ten temat [5] minęło już 5 lat, warto przypomnieć jej zasadnicze tezy. Ogólnie mówiąc, wytwarzanie nanocząstek złota jest wynikiem strategii obronnej bakterii, skierowanej przeciwko toksycznym związkom metali. Związki złota i miedzi wnikają do komórek w analogiczny sposób, przy czym miedź, jako pierwiastek śladowy, jest niezbędna dla życia bakterii. Jeśli jednak jej poziom staje się zbyt wysoki, wyspecjalizowany enzym CupA bierze udział w procesach jej usuwania z komórki. Jednak jego działanie jest osłabiane (inhibowane) w obecności związków złota, które również wnikają do wnętrza bakterii, a ich równoczesna obecność wywiera silniejsze toksyczne działanie niż każde z nich z osobna.

W odpowiedzi na tę sytuację aktywowany jest enzym CopA, którego działanie osłabia wnikanie jonów metali ciężkich do komórki, przy czym w przypadku związków złota dochodzi do ich przekształcenia na zewnątrz komórki do postaci nanocząstek Au, o rozmiarach kilku nanometrów. Chociaż ich ilość jest niewielka, można oczekiwać opracowania procedur biotechnologicznych, z udziałem *Cupriavidus metallidurans*, które pozwolą na odzyskiwanie złota z ubogich w nie rud w sposób

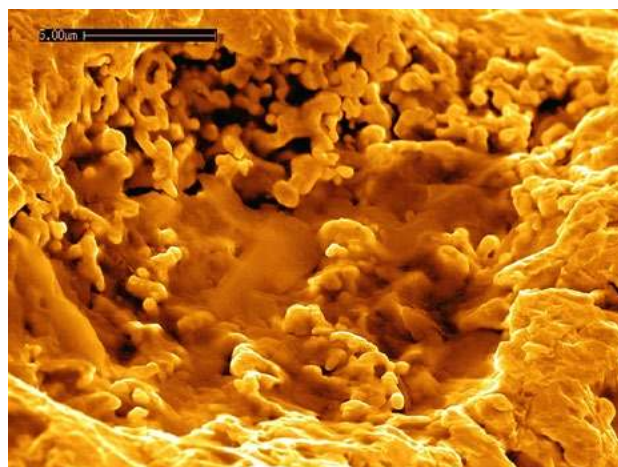


Foto – CSIRO Sciencelimage

znacznie tańszy i bardziej ekologiczny niż metody tradycyjne, wykorzystujące m.in. różne toksyczne substancje.

Bakterie te można by wykorzystać także do rekultywacji terenów przemysłowych w celu ich oczyszczenia ze związków metali ciężkich z jednoczesnym ich odzyskiwaniem. Z naukowego punktu widzenia mechanizm ten pozwala uściślić bio-geochemiczny cykl złota – złoto pierwotnie przetwarzane jest z udziałem innych bakterii do jego rozpuszczalnych, toksycznych związków, z których z udziałem bakterii *Cupriavidus metallidurans* odtwarzane jest „wrtórne” złoto w drugiej połowie tego cyklu.

- [1] <https://www.wprost.pl/swiat/12081562/mikroorganizmy-kture-wytwarzaja-czyste-zloto-przelomowa-praca-naukowcow.html>
- [2] https://link.springer.com/rwe/10.1007/978-1-4614-1533-6_581
- [3] https://pressemitteilungen.pr.uni-halle.de/index.php?modus=pmanzeige&pm_id=2830
- [4] <https://academic.oup.com/metallomics/article/8/5/481/6013057?searchresult=1>
- [5] Bütof, L., D. H. Nies et al. (2018). „Synergetic gold-copper detoxification at the core of gold biomineralisation in *Cupriavidus metallidurans*.” *Metallomics*, doi:10.1039/c7mt00312a

Plastik jest passé?



Narastające obawy, żeby nie powiedzieć – strach przed mikroplastikiem i nanoplastikiem wymusza nie tylko stopniową rezygnację z tworzyw sztucznych i powrót w ich miejsce „ekologicznych” materiałów, ale także stymuluje poszukiwanie zupełnie nowych rozwiązań. Jednym z nich są wielofunkcyjne bionanokompozyty – supermateriały, utworzone przez uporządkowane nanowłókna celulozy bakteryjnej. Naukowcom z *Rice University* w Houston (USA) [1-3] udało się wykorzystać

bakterie do sterowania uporządkowanym wzrostem włókien celulozy, co zaowocowało otrzymaniem arkuszy o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie (do ~ 436 MPa) i długotrwałej stabilności mechanicznej, elastyczności plastiku, możliwością składania, przezroczystością optyczną, zdolnych do przewodzenia ciepła i magazynowania energii.

Proces ten, prowadzony w wirującym bioreaktorze, stanowił interdyscyplinarne połączenie badań na styku materiałoznawstwa, biologii i nanoinżynierii. Co więcej, poprzez wprowadzenie nanoarkuszy azotku boru wytworzono hybrydowe nanoarkusze bakteryjne z azotku celulozy i boru o jeszcze lepszych właściwościach mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie do ~ 553 MPa) i termicznych (trzykrotnie szybsze tempo rozpraszania ciepła w porównaniu z próbkami kontrolnymi). Biofabrykacja takich materiałów stwarza nadzieję na ich zastosowanie w materiałach konstrukcyjnych, zarządzaniu ciepłem, produkcji opakowań i tekstyliów, a także w „zielonej” elektronice i magazynowaniu energii. Oryginalna praca została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *Nature Communications* [3].

- [1] <https://www.telepolis.pl/tech/nauka/czy-to-koniec-plastiku-naukowcy-tworza-cos-lepszego>
- [2] <https://www.technologynetworks.com/applied-sciences/news/extra-strong-bacterial-cellulose-sheets-as-a-biodegradable-alternative-to-plastic-402532>
- [3] <https://www.nature.com/articles/s41467-025-60242-1>

Sposób na „wieczne chemikalia”

Ostatnio coraz więcej uwagi poświęca się ograniczaniu stosowania związków określanych jako „wieczne chemikalia”. Należą do nich połączenia znane jako PFAS (*Per- and polyfluoroalkyl substances*), czyli syntetyczne związki per- i poli fluoroalkilowe, charakteryzujące się wyjątkową trwałością i odpornością na degradację, co wynika z bardzo dużej trwałości wiązania C-F (entalpia jego dysocjacji to aż 544 kJ/mol). Niestety, PFAS, których liczba sięga niemal 5000, są powszechnie stosowane ze względu na ich właściwości hydrofobowe, olejoodporne i odporność na wysoką temperaturę.

Dobrym przykładem jest pożyteczny w praktyce laboratoryjnej teflon® – poli(tetrafluoroetylen), ale PFAS to także teflonowy materiał nieprzemakalnych kurtek, czy nieprzywierającej powierzchni patelni (których los jest już chyba jednak przesądzony). Jednak imponująca trwałość PFAS w środowisku, umożliwiającą im przenikanie do wody, gleby, roślin, a zatem w końcu do nas, przy bardzo utrudnionym recyklingu i możliwym negatywnym wpływie na zdrowie (powstawanie nowotworów, zaburzenia hormonalne), powoduje, że Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA) prowadzi obecnie pilne prace nad regulacjami dotyczącymi stosowania PFAS.

Istotnym krokiem w kierunku rozwiązania nagromadzonych w przyrodzie PFAS jest ostatnie osiągnięcie naukowców z Uniwersytetu Goethego we Frankfurcie (Niemcy), którzy opracowali być może rewolucyjny katalizator, ułatwiający rozszczepienie wiązania C-F, i to w temperaturze pokojowej [1-4]. Co ciekawe, nie jest to katalizator oparty na często wykorzystywanych kompleksach metali przejściowych, takich jak platyna czy pallad, ale na połączeniach boru w matrycy węglowej, tworzących strukturę szkieletu metalo-organicznego (MOF – *metal-organic*



framework). Rozpad wiązania C-F przebiega z udziałem przenoszącego elektrony układu dwóch atomów boru w tej strukturze.

Co ważne, taki katalizator może nie tylko prowadzić do destrukcji PFAS w odpadach i ściekach, ale także pozwalać na projektowanie nowych materiałów z precyzyjnie kontrolowaną strukturą chemiczną, np. dotyczącą poziomu fluorowania w cząsteczkach leków. Oczywiście to dopiero pierwszy, ale obiecujący krok w kierunku konstruowania tego typu układów katalitycznych. Oryginalna praca została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *Journal of the American Chemical Society* [4].

[1] <https://spidersweb.pl/2025/07/katalizator-wieczne-chemikalia.html>

[2] https://www.goethe-university-frankfurt.de/174085918/PFAS__A_Novel_Path_to_Breaking_Down_Forever_Chemicals

[3] <https://aktuelles.uni-frankfurt.de/en/english/pfas-a-novel-path-to-breaking-down-forever-chemicals/>

[4] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.5c05588>

Rakotwórczy aloes?

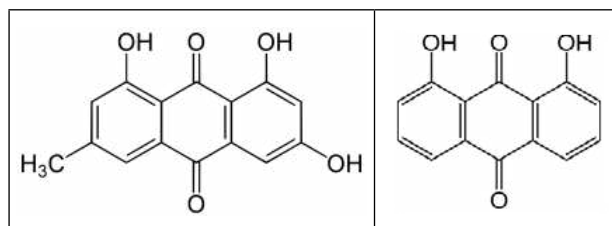


Chyba wszyscy jesteśmy (byliśmy?) przekonani o dobroczynnym, szczególnie leczniczym działaniu wyciągów z aloesu, stosowanych np. przy gojeniu ran, jako środek podwyższający odporność oraz jako składnik kosmetyków na skórę i włosy. Ostrzeżenia dotyczyły jedynie możliwych niekiedy odczynów alergicznych lub przekrwienia narządów wewnętrznych. Jednak ostatnio mnożą się sygnały o znacznie poważniejszym zagrożeniu.

Prowadzone w Unii Europejskiej badania doprowadziły do wniosku, że ekstrakt z liści aloesu może mieć rakotwórcze i genotoksyczne działanie, co spowodowało stosowną reakcję Komisji Europejskiej [1]. W kon-

sekwencji Główny Inspektorat Sanitarny wydał zakaz stosowania tego ekstraktu w suplementach diety [2]. Z chemicznego punktu widzenia wynika to z obecności w takim ekstrakcie pochodnych hydroksyantracenu, których zarazem dotyczy zakaz stosowania także jako ewentualnych dodatków do żywności.

Surowość tego zakazu wynika z tego, iż nie można określić bezpiecznego dla zdrowia poziomu pochodnych hydroksyantracenu. Do związków podejrzewanych o negatywne działanie należą m. in. emodyna, aloe-emodyna i dantron.



Emodyna

Dantron

(Lic. Wikimedia Commons)

[1] <https://www.rynekzdrowia.pl/Prawo/Suplement-zakazany-Rakotworczy-i-genotoksyczny,272030,2.html>

[2] <https://www.gov.pl/web/gis/kolejne-substancje-zakazane-w-zywnosci-aloeemodyna-emodyna-dantron-oraz-preparaty-z-lisci-gatunkow-aloe-zawierajace-pochodne-hydroksyantracenu>

Biopolimery z krewetek, czyli czym jest chitozan i do czego służy?

Biocząsteczki obecne w otaczającej nas przyrodzie – biopolimery powstające w wyniku reakcji biosyntezy w organizmach żywych, zbudowane z pierwiastków takich jak węgiel, wodór, tlen oraz azot, siarka i fosfor, wykazują różnorodne właściwości fizykochemiczne. Do najprostszych biopolimerów możemy zaliczyć polisacharydy, np. skrobię, czy też różnorodne białka, o różnym stopniu skomplikowania budowy ich cząsteczek. Jest to jednak zaledwie namiastka tego, co w istocie jest dostępne w otaczającym nas środowisku naturalnym.

Joanna Kurek

Jednym z takich ważnych związków, o złożonej budowie, jest chityna – biopolimer zbudowany z węgla, wodoru, tlenu i azotu, wytwarzany przez algi, komórki grzybów oraz proste organizmy zwierzęce, takie jak skorupiaki i owady. Obecność azotu znajdującego się grupach aminowych $-NH_2$, połączonych z grupami acetylowymi $-COCH_3$, oznacza tworzenie wiązania amidowego. Jeszcze ciekawszym polimerem, zarówno pod względem budowy, jak i wynikających z niej właściwości, jest chitozan, pochodna chityny, który powstaje w wyniku odłączenia od niej grup acetylowych.

Chitozan, należący do polisacharydów, wykazuje niezwykle szerokie spektrum działania biologicznego. Co więcej, istnieją dziesiątki kombinacji otrzymania różnorodnych jego pochodnych. Wszystko to sprawia, że znajduje różnorodne, zarówno proste, jak i bardziej wyrafinowane zastosowania, np. jako immobilizator do enzymów



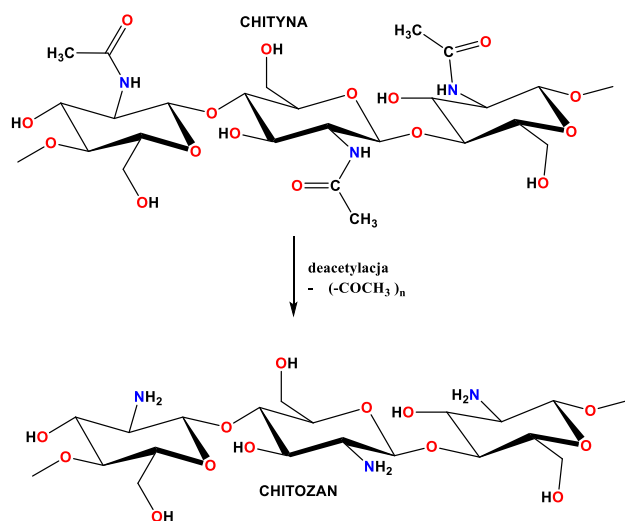
Fot. 1. Danie z krewetek. Krewetki spożywane są bez ochraniających je podczas życia pancerzyków, które stanowią (w skali globalnej) olbrzymie źródło chityny, a następnie chitozanu.

w reakcjach z ich udziałem albo w postaci magnetycznych kuleczek chitozanowych. Opis tych zastosowań zawiera niniejsze opracowanie.

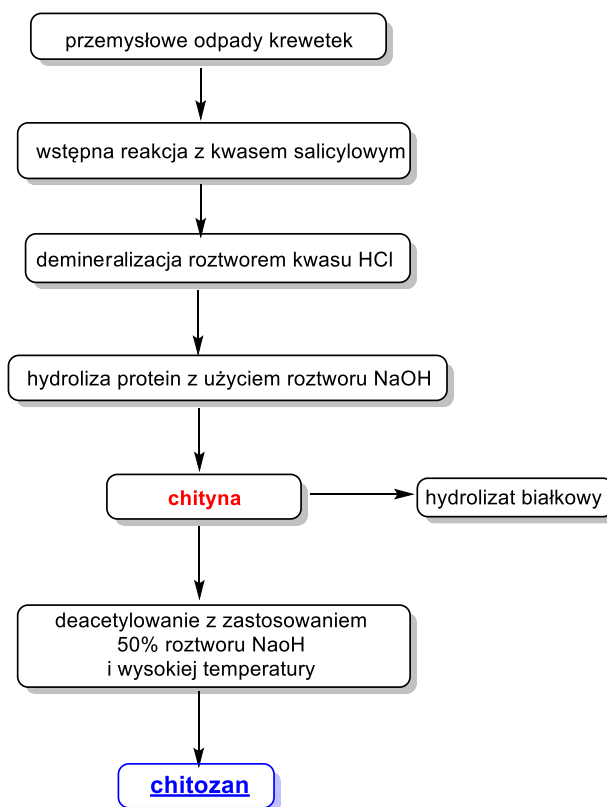
Metody otrzymywania chitozanu

Jak wspomniano wyżej, wyjściowym związkiem do otrzymywania chitozanu jest chityna, będąca podstawowym składnikiem budulcowym pancerzyków skorupiaków, takich jak kraby czy krewetki, a także u niektórych grzybów, gdzie jest składnikiem ich ścian komórkowych. Między innymi, chitozan naturalnie wytwarzany jest przez *Pleurotus* – rodzaj grzybów jadalnych. Deacetylowanie chityny, czyli odłączanie grup acetylowych $\text{CH}_3\text{CO}-$, w wyniku którego otrzymuje chitozan, zaprezentowane zostało schematycznie na Rys. 1.

Ten zasadniczy schemat otrzymywania chitosanu jest wspólnym elementem trzech metod: chemicznej, biologicznej i fermentacyjnej uzyskiwania naturalnej chityny z krewetek, przetwarzanej następnie na chitozan, co pokazują schematy 1-3. W metodzie chemicznej (Schemat 1), w pierwszej kolejności pobiera się odpady z przemysłu przetwórstwa krewetek i poddaje się je myciu i suszeniu w celu uzyskania z nich proszku. Następnie przeprowadza się jego kilkugodzinne wstępne oczyszczanie kwasem salicylowym. Po wstępnym oczyszczaniu przeprowadza się demineralizację, która odbywa się przy użyciu kwasu solnego HCl . Ten etap jest wykonywany w celu przekształcenia nierozpuszczalnego węglanu wapnia w rozpuszczalny chlorek wapnia, który może być łatwo usunięty przez wodę w późniejszych fazach procedury. Po etapie demineralizacji przeprowadzany jest etap deproteinizacji, w którym używany jest wodorotlenek sodu (NaOH). Stężenia NaOH mogą się również różnić w zależności od gatunku krewetek. Ten etap usuwa zawartość białka z odpadów krewetek, a wytwarzany jest hydrolizat białka, oddzielany za pomocą filtracji. Ten hydrolizat białka może być używany jako suplement białkowy. Po demineralizacji i deproteinizacji



Rys. 1. Schemat otrzymywania chitozanu z chityny na drodze deacetylacji.



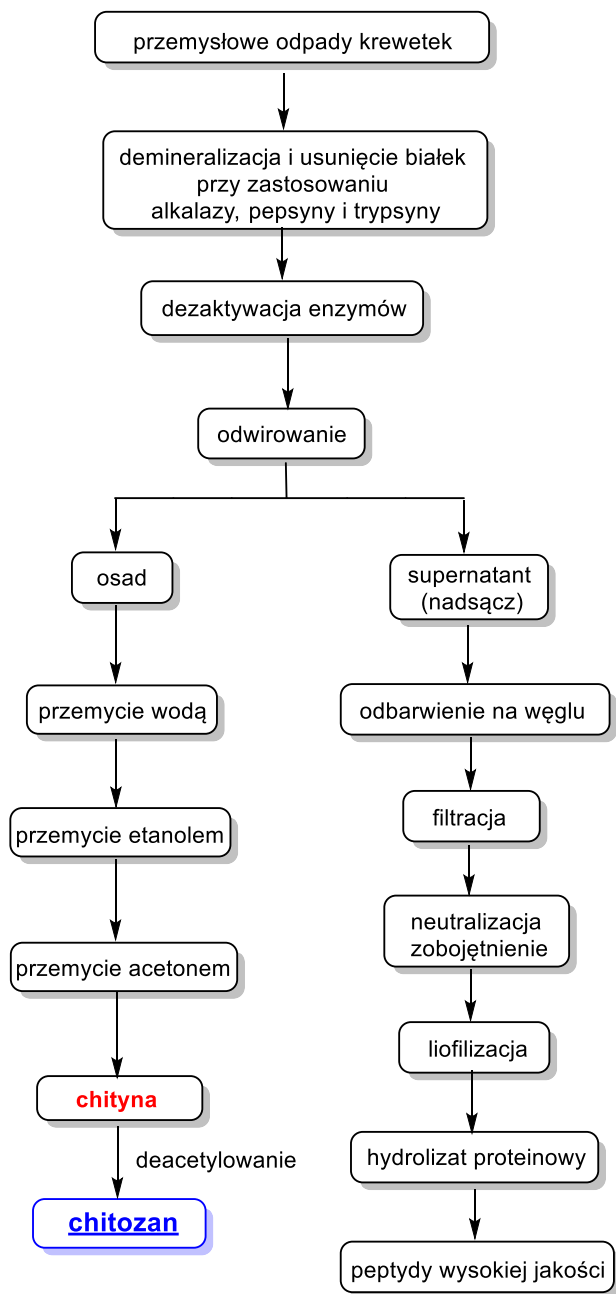
Schemat 1. Etapy produkcji chityny i chitozanu metodą chemiczną z przemysłowych odpadów krewetkowych.

pozostaje chityna oraz minimalna ilość białek i innych substancji. Na tym etapie chityna jest gotowa do deacetylacji do chitozanu. W etapie deacetylacji wymagane są dość ekstremalne warunki chemiczne, takie jak 50% roztwór NaOH i bardzo wysokie temperatury: co najmniej $70 - 90^\circ\text{C}$. Do wytworzenia odpowiedniej ilości chitozanu niezbędne jest osiągnięcie około 70–90% deacetylacji chityny. Jednak metoda chemiczna ma ograniczone zastosowanie głównie przez jej szkodliwy wpływ na środowisko.

Z kolei w metodzie enzymatycznej (Schemat 2) najważniejsze etapy to demineralizacja i oddzielenie protein, które to procesy zachodzą z wykorzystaniem różnych enzymów, takich jak: trypsyna, pepsyna czy alkalaza.

W metodzie fermentacyjnej (Schemat 3), wykorzystuje się różne mikroorganizmy, takie jak *Lactobacillus plantarum*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* itp. Grzyby hodowane są w specjalnie do tego celu przygotowanych bioreaktorach. Odpady z krewetek są najpierw zbierane i mielone, a następnie zmielona substancja jest mieszana z wodą destylowaną i odpowiednim źródłem węgla, po czym inkubowana w temperaturze 37°C z odpowiednim mikroorganizmem do fermentacji. Po 2-3 dniach inkubacji stosuje się filtrację w celu oddzielenia filtratu, zawierającego białka.

Wymienione powyżej metody otrzymywania chitozanu nie są jedyne, gdyż przemysłowo chitynę pozyskuje się także z pancerzyków krabów, a także po odpowiedniej obróbce ze ścian komórek grzybów pleśniowych np. z gatunku *Mucoraceae*. W przypadku pozyskiwania chityny ze

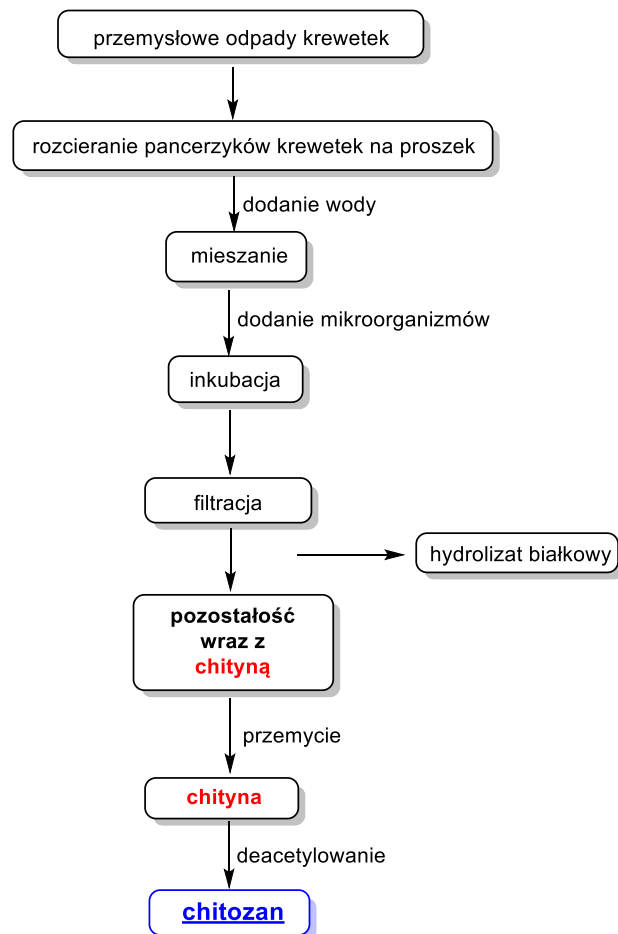


Schemat 2. Etapy produkcji chityny i chitozanu metodą enzymatyczną z przemysłowych odpadów krewetkowych.

skorupiaków jednym z dodatkowych etapów jest odbarwienie, gdyż pancerzyki zarówno krabów, jak i krewetek są charakterystycznie zabarwione.

Ogólnie, biologiczny proces produkcji chityny jest bardziej przyjazny dla środowiska, opłacalny (w zależności od użytego mikroorganizmu) i ma doskonałą skuteczność odwapniania (do 86%). Naturalny sposób zmniejsza również ilość białek reszkowych w skorupkach krewetek. Ponadto badania potwierdziły, że procesy biologiczne wytwarzają chitozan o jakości wyższej niż metoda chemiczna.

Zgodnie z obecnym trendem do prowadzenia działań w nurcie *Green Chemistry*, a także mając na uwadze ideę



Schemat 3. Metoda otrzymywania chityny i chitozanu na drodze fermentacji.

zrównoważonego rozwoju, stosuje się metody otrzymywania chitozanu wpisujące się w powyższe założenia. Zasadniczo uznaje się, że metody otrzymywania chityny, a następnie chitozanu, zarówno z pancerzyków skorupiaków jak i ze ścian komórkowych grzybów, są procesami ekologicznymi, gdyż nie ma konieczności stosowania roztworów bardzo stężonych kwasów czy zasad, albo też dużych ilości rozpuszczalników organicznych, czy powstających w tych procesach odpadów chemicznych, a za to powstaje czysty chemicznie chitozan.

Ze względu na dużą aktywność biologiczną, a ponadto różne inne zastosowania, chityna i chitozan należą do związków, na które obserwuje się coroczny wzrost zapotrzebowania. W 2019 r. globalny rynek chitozanu wyceniony został na 6,8 mld USD i oczekuje się, że będzie się rozwijał ze średnim rocznym wskaźnikiem wzrostu (CAGR) na poziomie 24,7% w latach 2020–2027. Siłą napędową wzrostu rynku jest rosnące zastosowanie tego polimeru w uzdatnianiu wody oraz w kilku innych znaczących branżach, takich jak: przemysł farmaceutyczny, biomedyczny, kosmetyczny i spożywczy. Niektóre ze zidentyfikowanych obszarów zainteresowania obejmują modyfikację tego polimeru w celu poszerzenia możliwych zastosowań otrzymanych produktów. Rokrocznie powstają

nowe więc pochodne chitozanu odznaczające się specyficznymi formami aktywności. Co więcej, następuje też coroczny wzrost ilości zgłoszeń patentowych i patentów dotyczących różnych nowych rozwiązań związanych z chitozanem i jego nowymi pochodnymi. W zakresie badań aktywności biologicznej chitozanu, pochodnych chitozanu i chitoooligosacharydów oraz dogłębnego udziału enzymów chitozanolitycznych i chitynolitycznych obecnych w różnych mikroorganizmach istotne jest otrzymywanie coraz to nowych pochodnych chitozanu. Ze względu na wszystkie te czynniki bardzo istotne jest opracowywanie różnych metod pozyskania chitozanu z surowców pochodzenia naturalnego.

Właściwości chityny i chitozanu

Chityna i jej deacetylowana pochodna, chitozan, to rodzina liniowych polisacharydów, złożonych z różnej ilości połączonych reszt glukozaminy (2-amino-2-deoksy-D-glukozy) i N-acetyloglukozaminy (2-(acetyloamino)-2-deoksy-D-glukozy). Chitozan nie jest jednak pojedynczym związkiem chemicznym, lecz stanowi grupę związków opisanych tą nazwą, gdyż w zależności od zastosowanych warunków reakcji prowadzonej z udziałem chityny ma miejsce zróżnicowany stopień jej deacetylacji.

Na **Fot. 1** zaprezentowano wygląd dostępnej komercyjnie chityny, jako odczynnika chemicznego, a także fiolkę zawierającą produkt deacetylacji prowadzonej w podwyższonej temperaturze wobec wodorotlenku sodu, czyli chitozanu.

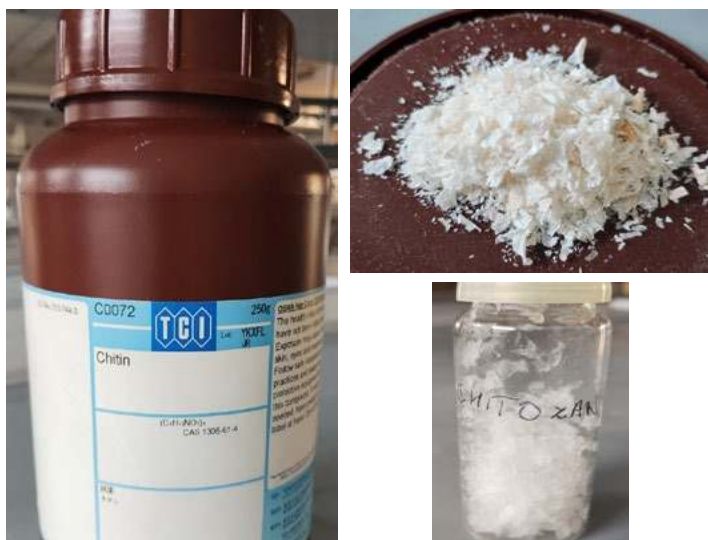
Jak z tego wynika, chitozan jest ciałem stałym o białym (lub żółtym) zabarwieniu. Jedną z jego istotnych właściwości od kątem potencjalnej aktywności biologicznej jest jego rozpuszczalność w wodzie, uzależniona od kilku czynników: masy cząsteczkowej tego polimeru, struktury krystalicznej, stopnia acetylacji, pH roztworu i temperatury. Chitozan wykazuje słabą rozpuszczalność w roztworach o odczynie obojętnym i zasadowym, co ogranicza

jego zastosowanie w takich warunkach, ale rozpuszczalność rośnie w środowisku wodnym o kwaśnym odczynie, gdy następuje protonowanie wolnych grup aminowych. Dla porównania w chitynie liczba reszt acetylowych jest wystarczająco duża, aby zapobiec rozpuszczaniu się polimeru w środowisku wodnym o kwaśnym odczynie. Dlatego tzw. jednorodna deacetylacja (obróbka alkaliczna, 0°C) chityny umożliwia produkcję polimerów rozpuszczalnych w wodnych roztworach kwasu octowego ze stopniem deacetylacji na poziomie 28%. Wartość ta nigdy nie jest osiągnięta w przypadku niejednorodnej deacetylacji (obróbka alkaliczna w wysokiej temperaturze). Osiągnięcie stopnia deacetylacji na poziomie 49% zapewnia dobrą rozpuszczalność w wodzie. W ten sposób różne schematy deacetylacji w różnym stopniu wpływają na liczbę jednostek glukozaminy i modyfikują strukturę krystaliczną polimeru w stronę chityny. Ogólnie, oligomery chitozanu są rozpuszczalne w szerokim zakresie pH, od odczynu kwaśnego do zasadowego. Z kolei próbki chitozanu o wyższej masie cząsteczkowej są rozpuszczalne tylko w kwaśnym środowisku wodnym, nawet przy wysokim stopniu deacetylacji. Ten brak rozpuszczalności dla obojętnego i zasadowego odczynu utrudniał stosowanie chitozanu w obojętnych warunkach fizjologicznych (tj. pH 7,4). Z tego powodu zsyntetyzowano dużą liczbę pochodnych chitozanu o zwiększonej rozpuszczalności.

Kolejnym istotnym z punktu widzenia zastosowań praktycznych właściwością polimerów jest ich lepkość, ponieważ roztwory o wysokiej lepkości są trudniejsze do wykorzystania w praktyce. Ponadto wiskozymetria (badanie lepkości) służy określaniu (średniej) masy cząsteczkowej chitozanu.

Na potencjalne zastosowania chitozanu ma wpływ także struktura krystaliczna. Prowadzono badania mające na celu określenie jej roli, w tym sił między- lub wewnątrzcząsteczkowych na rozpuszczalność chitozanu. Przykładowo, zastosowanie substancji zakłócających wiązania wodorowe, takich jak chlorowodorek mocznika lub guanidyny, zmieniało rozpuszczalność chitozanu. Należy przy tym zwrócić uwagę, że w środowisku kwaśnym, ze względu na protonowanie grup aminowych, chitozan jest cząsteczką dodatnio naładowaną, dzięki czemu może wiązać się z substancjami o ładunku ujemnym, wykazywanym np. przez proste aniony, tłuszcze, lipidy czy białka. Ma też zdolność wiązania kationów poprzez wiązania chelatowe. Wychwytywanie metali ciężkich oraz barwników znajduje się też w zakresie cennych właściwości tego polimeru, co czyni go ekologicznym czynnikiem w procesie oczyszczania ścieków.

Ważną cechą chitozanu jest jego wysoka bioaktywność, a także sorpcyjność, przejawiająca się w pochłanianiu np. wilgoci. Właściwość ta jest też ceniona w kosmetyce, gdyż ten biopolimer znalazł zastosowanie w produkcji toników, kremów i maseczek. Poza tym zastosowanie chitozanu w produktach opatrunkowych znacznie przyspiesza gojenie się ran, także tych trudno się gojących, co powoduje ich szybsze zabliźnianie się. Jest też stosowany w produkcji otoczek do leków.



Fot 1. Komercyjnie dostępna chityna i produkt deacetylowania – chitozan.

Zarazem bardzo ważną praktycznie cechą chitozanu jest jego biodegradowalność, co czyni go polimerem łatwym do rozłożenia przez mikroorganizmy do produktów nie wpływających szkodliwie na środowisko, czyli jest nietoksyczny.

Zastosowania chityny i chitozanu

Praktyczne zastosowania chityny i chitozanu wynikają z ich szczególnych właściwości, które są następujące: mucoadhezyjne, przeciwzapalne, przeciwutleniające, antybakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwhiperglikemiczne, przeciwnowotworowe i skuteczne w gojeniu się ran, a zarazem: biodegradowalność, biokompatybilność, nietoksyczność

oraz zdolność do tworzenia filmów i żeli. Agencja ds. Żywności i Leków (FDA) zatwierdziła chitozan jako dodatek do pasz w 1983 roku. Chitozan jest obecnie szeroko stosowany w żywności funkcjonalnej, ochronie środowiska i biotechnologii. Tabela 1 zestawia liczne zastosowania chitozanu.

W odniesieniu do podanego w tabeli zastosowania chitozanu i jego pochodnych do usuwania różnych zanieczyszczeń środowiska, warto dodać, że zanieczyszczenia te mogą być zarówno nieorganiczne, jak i organiczne. Na przykład, zanieczyszczenia azotanowe można wyeliminować za pomocą glikolu polietylenowego (PEG)-chitozanu i alkoholu poliwinylowego (PVA)-chitozanu, fosforany można usunąć za pomocą chitozanu, na którym unieru-

Tabela 1. Zastosowania chitozanu i jego pochodnych oraz różne możliwości wykorzystania.

	Zastosowanie /właściwość	Sposób działania
1.	antyoksydacyjny	właściwości przeciwutleniające wobec grup hydroksylowych, nadtlenkowych, wolnych rodników i DPPH
2.	czynnik antybakteryjny	dotatnio naładowane cząsteczki chitozanu oddziałują z ujemnie naładowaną błoną komórkową drobnoustrojów i mają tendencję do rozrywania błony komórkowej i w ten sposób chitozan wywiera swoje działanie przeciwdrobnoustrojowe
3.	przyjmowanie leków	dostarczanie różnych leków różnymi drogami wewnątrz organizmu, np. doustnie, donosowo
4.	technologia żywności	stosowany jako środek flokulujący i adsorbujący, a różne folie na bazie chitozanu są stosowane w powłokach spożywczych jako środek przeciwdrobnoustrojowy
5.	terapia genowa	dostarczanie różnych genów, które są wykorzystywane w terapii genowej, terapii nowotworowej i technologii siRNA
6.	bionanotechnologia	nanokapsułki/kompozyty grafitowe, chitynowe włókna węgla wolframu itp. są wykorzystywane w produkcji mikroukładów elektrochemicznych i sieci 3D.
7.	technologia regeneracyjna	stosowany w regeneracji kości, technologii regeneracji nerwów, technologii regeneracji rogówki, terapii regeneracji serca i technologii regeneracji skóry
8.	elektrolit	w postaci połączenia kwasu siarkowego i chitozanu
9.	oczyszczanie ścieków	dzięki koagulacyjnemu procesowi chitozanu, można go stosować do usuwania ścieków, takich jak zawiesiny stałe, z różnych zakładów przetwórczych, np. zakładów przetwórstwa serwatki, nabiału, drobiu i owoców morza.
10.	wytwarzanie papieru	produkcja filtrów papierowych, papieru wodoodpornego, opakowań biodegradowalnych,
11.	fotografia	stosowany jako środek utrwalający do fotografii kolorowej i wywoływania filmów kolorowych.
12.	przemysł drzewny	stosowany jako spoiwo, klej do drewna, środek grzybobójczy, środek poprawiający jakość drewna i środek konserwujący
13.	kosmetyki	ze względu na działanie grzybobójcze, zdolność pochłaniania promieni UV i biokompatybilność chitozan może być stosowany w różnych kosmetykach
14.	wzmacniacz wchłaniania	systemy na bazie hydrożelu superporowatego i inne kompleksy chitozanowe mogą zwiększać wchłanianie leków przez komórki Caco-2 i jelitowe
15.	rolnictwo	aktywność przeciwdrobnoustrojowa chitozanu uczyniła go użytecznym w hamowaniu różnych patogenów roślinnych. Powoduje on również wzrost stężenia auksyny i uwalniania mocznika w glebie, zdolności kiełkowania, długości i aktywności korzeni oraz wysokości siewek. U zwierząt produkt uboczny chitozanu może być stosowany jako suplement białkowy
16.	ochrona środowiska	stosowany w usuwaniu różnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze środowiska, a także metali ciężkich i szkodliwych pestycydów
17.	leczenie otyłości	w leczeniu otyłości wykorzystuje się jego właściwości obniżające poziom cholesterolu i LDL.
18.	wzmacniacz przenikania	chitozan i jego pochodne mogą zwiększać przenikanie komórek nabłonka jelit, nosa i policzków, dlatego też mogą być stosowane w systemie dostarczania leków jako środek zwiększający przenikanie
19.	badania katalizatorów	stosowany w przemianach chemicznych i biochemicznych w fazie ciekłej
20.	immunoterapia	chitozan posiada zdolność aktywowania odporności humoralnej, układu dopełniacza i komórek CD4+
21.	produkcja energii	ze względu na zdolność do zapewniania przewodnictwa jonowego w roztworze kwasu octowego, chitozan może być stosowany w produkcji baterii stałych
22.	immobilizacja komórek	komórki <i>E. coli</i> mogą być immobilizowane z użyciem kuleczek chitozanowych

chomiony jest Cu(II). Ponadto, barwniki powodujące zanieczyszczenia, takie jak błękit metylenowy również można usunąć za pomocą chitozanu. Pestycydy, takie jak glifosat, można wyeliminować ze środowiska za pomocą kompleksu chitozanowo-alginianowego. Ponownie badania potwierdziły, że chitozan ma zdolność usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska.

Szczególne znaczenie mają istotne aktywności chitozanu, zaobserwowane przeciwko różnym typom bakterii, takim jak *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *Bacillus megaterium*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Vibrio parahaemolyticus*. Mechanizmy działania przeciwdrobnoustrojowego chitozanu i chityny są nadal w większości nieznane. Jedno z najbardziej akceptowanych założeń opisuje, że odpowiedzialna za działanie przeciwdrobnoustrojowe chitozanu jest dodatnio naładowana grupa aminowa, która oddziałuje z ujemnie naładowaną błoną komórkową drobnoustrojów. Ta interakcja powoduje wypływ różnych białek i innych składników komórkowych drobnoustrojów. Przeciwdrobnoustrojowe działanie chitozanu jest przy tym uzależnione od pH i jego masy cząsteczkowej.

Zaobserwowano przeciwrzybicze działanie chitozanu na grzyby *Botrytis cinerea* (gronowiec szary), *Piricularia oryzae*, *Fusarium oxysporum*, *Trichophyton equinum* i wiele innych. Mechanizmy działania są różnorodne, np. chitozan hamuje syntezę białek *Saccharomyces cerevisiae* (drożdże) oraz wpływa na wewnątrzkomórkowe ultrastruktury i integralność błony *Candida albicans* (bielnik biały z rodzaju drożdżaków), hamując w ten sposób rozwój obu grzybów.

W Tabeli 2 zestawiono chitozan w postaci różnych substancji czynnych oraz moc ich aktywności w inhibicji

różnych szczepów bakterii. Zwróćmy uwagę, że chitozan wykorzystywany jest w różnych postaciach – gąbek chitozanowych, kapsułek (zawierających mikro- i nanocząstki) czy też opatrunków chitozanowych (w zależności od rodzaju rany) oraz w różnych formach chemicznych: jako chlorowoderek, karboksymetylochitozan czy też jako chitooligosacharydy.

Ponadto naukowcy potwierdzili, że chitozan może być skutecznie stosowany w leczeniu pacjentów otyłych, poprzez jego działanie na komórki 3T3-L1. Linie komórkową 3T3-L1 przekształcono w adipocyty (komórki tkanki tłuszczowej) i poddano działaniu chitozanu. To leczenie zmniejszyło aktywność akumulacji lipidów przez adipocyty i obniżyło ekspresję białek markerowych adipogennych, takich jak leptyna, rezystyna i inne. Chitozan pośredniczył zatem w działaniu przeciwotyłościowym poprzez zakłócanie różnicowania adipocytów i hamowanie czynników transkrypcyjnych i genów adipogennych. Chitozan ma również zdolność obniżania poziomu cholesterolu i lipoprotein o niskiej gęstości (LDL), co pomaga w leczeniu otyłości.

Chitozan ma też zastosowanie do leczenia zmian skórnych, włączając obrażenia spowodowane działaniem termicznym, jakim są różne oparzenia. Skóra jest największym i jednym z najbardziej złożonych narządów ciała. Ponieważ jest stale narażona na działanie środowiska zewnętrznego, istnieje wysokie ryzyko uszkodzenia skóry przez szkodliwe czynniki zewnętrzne, takie jak urazy, zranienia, a zwłaszcza pożar. W przypadku oparzenia dochodzi do poważnych zaburzeń homeostazy biocząsteczek i architektury tkanek. Ciągła produkcja płynu i atak patogenów sprawiają, że proces gojenia się ran jest bardzo trudny. Tradycyjnie, w leczeniu poparzonych, rannych miejsc przeprowadza się przeszczepy autologiczne.

Tabela 2. Aktywność przeciwrzybicza i przeciwdrobnoustrojowa chitozanu i jego różnych pochodnych

Substancja czynna	Cel – bakterie	Inhibicja
chitozan	<i>Aeromonas hydrophila</i> <i>Edwardsiella ictaluri</i> <i>Flavobacterium columnare</i> <i>Candida albicans</i> bakterie Gram-dodatnie (takie jak: <i>Bacillus cereus</i> , <i>S. aureus</i> , <i>Bacillus megaterium</i> , <i>Lactobacillus plantarum</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Lactobacillus brevis</i> , <i>Lactobacillus bulgaricus</i>) bakterie Gram-ujemne (takie jak: <i>Salmonella typhimurium</i> , <i>E. coli</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>Enterobacter aerogenes</i> , <i>Vibrio cholerae</i>)	zupełna 0.4% (E I, F C) 0.8% (A. H) silna i trwała
chlorowoderek chitozanu karboksymetylochitozan chitooligosacharydy	<i>Candida krusei</i> , <i>C. albicans</i> , <i>C. glabrata</i>	
Opatrunek na rany z chitozanu	<i>P. aeruginosa</i> , <i>B. cereus</i> , <i>L. monocytogenes</i>	leczenie ran ze względu na ich antybakteryjny charakter, zdolność do przyspieszania obkurczania się rany i gojenia, hemostatyczne i przeciwbólowe
Gąbki chitozanowe	<i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> , <i>Vibrio cholerae</i> , <i>Salmonella choleraesuis</i> (paleczka paraduru),	silna
Mikrocząstki i nanocząstki chitozanu	<i>Streptococcus uberis</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Vibrio cholerae</i> , <i>Salmonella choleraesuis</i> <i>S. typhimurium</i>	silna

Jednak ze względu na ograniczoną ilość skóry, która może zostać wszczepiona ze źródła autologicznego, prowadzone są badania nad nowymi, biologicznymi związkami, które mogłyby zostać wykorzystane do implantacji. Technologia chitozanu może mieć znaczący wpływ na tę dziedzinę. Niedawno opracowano rusztowanie chitozanowe ozdobione nanocząstkami srebra, które może być skutecznie stosowane w terapiach gojenia ran i regeneracji tkanek. Takie technologie pomogą w leczeniu ran spowodowanych oparzeniami w niedalekiej przyszłości.

Chitozan w dostarczaniu leków

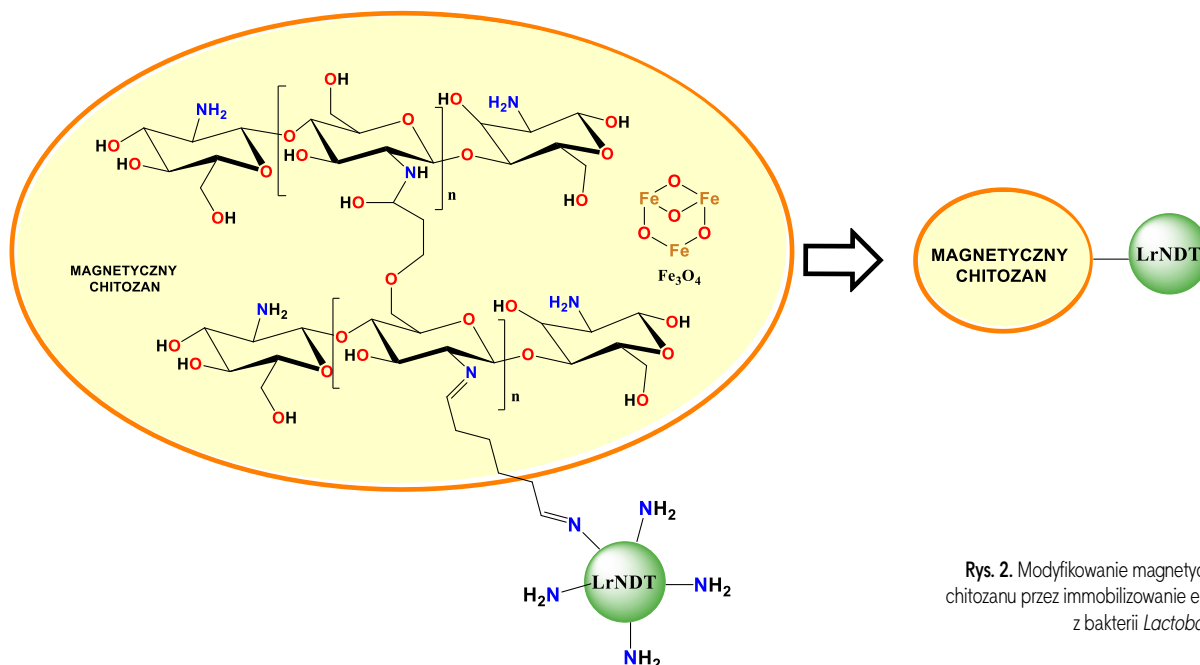
Obecnie w przemyśle farmaceutycznym potrzebne są substancje, które wspomagają i ułatwiają dostarczanie leku do ustroju i zarazem są możliwie nieinwazyjne dla pacjenta. Od czasu wprowadzenia pierwszych polimerów stosowanych do wprowadzania leków, stwierdzono, iż chitozan wykazuje lepsze właściwości biologiczne i fizykochemiczne w szerokiej gamie zastosowań biomedycznych i przemysłowych w porównaniu z innymi polimerami stosowanymi w takich celach. Główną cechą tego biopolimeru jest jego wspomniany możliwy charakter kationowy ze względu na protonowane grupy aminowe. Te grupy aminowe są również odpowiedzialne za takie właściwości, jak kontrolowane uwalnianie leku, mukoadhezję, żelowanie *in situ*, transfekcję, zwiększenie przepuszczalności i właściwości hamujące pompę wypływową. Ponadto zainteresowanie tym biomateriałem ze względu na jego biomedyczne zastosowanie w ośrodkowym układzie nerwowym (OUN) wzrosło ze względu na jego zdolność do przekraczania bariery krew-mózg (BBB – Blood-Brain Barrier). Trzeba podkreślić, że chitozan charakteryzuje się doskonałą zdolnością do kontrolowanego uwalniania leku. W przypadku leku o przedłużonym uwalnianiu, proces uwalniania leku jest z góry

określony i trwa przez określony czas. Co więcej, proces ten zachodzi poprzez prosty proces rozpuszczania i transportu leku, czyli dyfuzję, lub poprzez układ osmotyczny, który jest kontrolowany przez błonę i często stwarza przeszkody, takie jak interakcje jonowe. Leki kationowe mogą zapewnić kontrolowane uwalnianie dzięki anionowym polimerowym substancjom pomocniczym, takim jak poliakrylany, karboksymetyloceluloza sodowa lub alginian.

Wspomniane wcześniej właściwości mukoadhezyjne, wynikające z kationowego charakteru chitozanu, działają w specyficzny sposób. Warstwa śluzowo-żelowa zawiera kwas sialowy i kwas sulfonowy, co powoduje, że wykazuje strukturę anionową. Kationowe, pierwszorzędowe grupy aminowe chitozanu oddziałują z anionową warstwą żelu, co pozwala na uzyskanie mukoadhezji, która jest zjawiskiem przywierania materiału do powierzchni błony śluzowej. Oznacza to, że substancja, np. lek, „przykleja się” do śluzówki (błony wyściełającej wnętrze jamy ciała). Dzięki tym wyjątkowym właściwościom chitozanu, leki mogą być podawane pozajelitowo oraz różnymi drogami nieinwazyjnymi, takimi jak droga doustna, donosowa i do błony śluzowej oka, a także do błony śluzowej pęcherza moczowego, za pomocą nanocząstek chitozanu. Nanocząstki te można wytwarzać kilkoma metodami, w tym metodą żelowania jonotropowego, metodą mikroemulsji oraz metodą kompleksu polielektrolitowego.

Chitozan wykazuje również inne doskonałe właściwości, takie jak właściwości żelujące *in situ* i hamujące pompę wypływową dzięki kationowemu charakterowi. Ten proces, realizowany za pomocą nanocząstek, jest obiecującą technologią w różnych zastosowaniach farmaceutycznych, takich jak inżynieria tkankowa, nośniki leków o kontrolowanym uwalnianiu oraz doustne systemy podawania leków.

Początkowo to sól chitozanu (chlorowodorek chitozanu) została zatwierdzona w 2002 r. przez Farmakopę.



Rys. 2. Modyfikowanie magnetycznej kuleczki chitozanu przez immobilizowanie enzymu LrNDT z bakterii *Lactobacillus reuteri*.

Chitozan po raz pierwszy wprowadzono jako substancję pomocniczą do Farmakopei Europejskiej wersja 6.0 i 29 edycji Farmakopei Stanów Zjednoczonych (USP) 34-NF prawie dziesięć lat później. Monografie te zawierają testy i ustanawiają limity, których należy przestrzegać, gdy polimer jest stosowany jako farmaceutyczna substancja pomocnicza. Wzrost liczby publikacji dotyczących zastosowania tego polimeru w dostarczaniu leków przedstawia silny wzrost zapotrzebowania na ten związek od 2002 r., który utrzymuje się do dziś. Ciekawe, lecz zarazem już bardziej złożone modyfikacje chitozanu polegają np. na przekształcaniu go w mikro- czy nanokapsułki, które to następnie są wykorzystywane w określonych celach.

Chitozan w biokatalizie

Zastosowanie unieruchomionych enzymów do katalizowania chemo-, regio- i/lub stereoselektywnych reakcji chemicznych jest bardzo użyteczną i dobrze znaną techniką. W tym sensie stosowanie chitozanu do unieruchamiania enzymów albo jako nośnika do wiązania kowalencyjnego, albo jako narzędzia kapsułkującego, jest dobrze udokumentowane. Przykładowo, opisano także produkcję enancjomerycznej *D*-p-hydroksyfenyloglicyny (*D*-p-HPG) przy użyciu wieloenzymatycznego systemu zawierającego m. in. *D*-hydantoinazę, kapsułkowane w materiałach na bazie chitozanu.

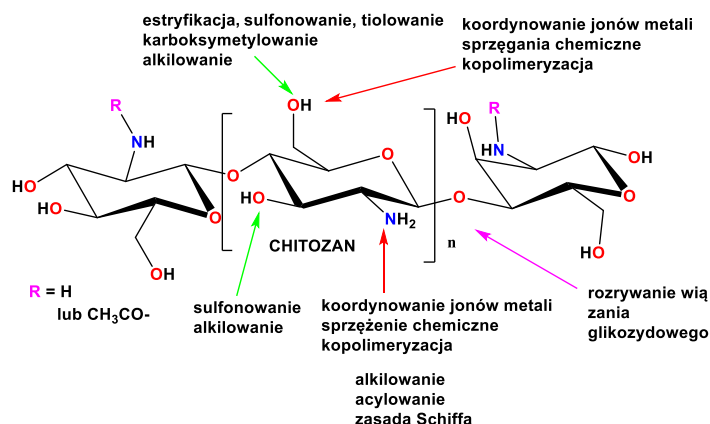
Przy zastosowaniu mikro- czy nawet nanokapsulek z chitozanu z wprowadzonymi do wnętrza odpowiednimi enzymami można 'sterować' zachodzącą reakcją, która prowadzi do uzyskania pożądanego produktu stanowiącego substrat w kolejnych reakcjach. *D*-p-hydroksyfenyloglicyna stanowi substrat do otrzymywania: amoksycyliny, cefprozylu, cefadroksylu czy cefoperazonu – kilku bardzo istotnych antybiotyków. Amoksycylina jest antybiotykiem beta-laktamowym z grupy penicilin. Cefprozyl to antybiotyk beta-laktamowy z grupy cefalosporyn II generacji, wykazuje działanie bakteriobójcze z grupy penicilin. Cefadroksyl jest antybiotykiem o szerokim spektrum działania bakteriobójczego i zarazem półsyntetyczną cefalosporyną I generacji. Natomiast cefoperazon jest antybiotykiem cefalosporynowym trzeciej generacji.

Poza tym *D*-p-HPG jest stosowana także do wytwarzania leków przeciwnowotworowych.

Chemiczne modyfikacje chitozanu

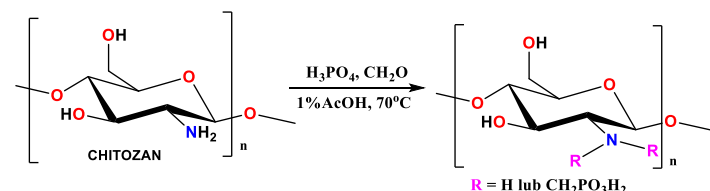
Tak, jak zostało to już zasygnalizowane, chitozan mający w swojej budowie zarówno grupy hydroksylowe, jak i aminowe, a także możliwość skracania łańcucha polimerowego w odpowiednio przeprowadzonych reakcjach chemicznych, można poddawać różnorodnym chemicznym modyfikacjom. Schematycznie, w bardzo dużym uproszczeniu zostało to przedstawione na **Rys. 3**.

Przykładową pochodną chitozanu modyfikowaną na grupie aminowej przedstawiono na **Schemacie 4**. Literą R zaznaczono wprowadzany podstawnik $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, czyli



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie możliwych reakcji z udziałem cząsteczek chitozanu.

nawet w tak pozornie prostej reakcji może dojść do wymiany jednego lub obu atomów wodoru na grupie aminowej. Mając jeszcze na uwadze fakt, że jest to polimer, może mieć miejsce wiele kombinacji podstawienia na innych grupach w kolejnych fragmentach polimeru.



Schemat 4. Podstawienie grupy aminowej – synteza fosforylowanego chitozanu.

Podsumowanie

Chitozan to związek biologiczny – naturalny polimer, który można wytworzyć z chityny. Przetwarzanie chityny z pancerzyków krabów w chitozan to efektywny sposób wykorzystania odpadów morskich. Jest naturalnie biodegradowalny, przyjazny dla środowiska, biokompatybilny i nietoksyczny, co czyni go substancją znajdującą się w zakresie zainteresowania różnych gałęzi przemysłu jak i w medycynie. Chityna może być deacetylowana w różnym stopniu w celu wytworzenia chitozanu. Zarówno metody chemiczne, jak i biologiczne mogą prowadzić do produkcji chityny, z której następnie otrzymywany jest chitozan. Jest on biopolimerem szczególnym, gdyż istnieje niewiele związków, które mają tak wiele korzystnych cech, i które można tak wszechstronnie modyfikować otrzymując też związki o pożytecznych i praktycznych parametrach. Chitozan ma silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe, co czyni go przydatnym jako środek przeciwdrobnoustrojowy w żywności, rolnictwie i leczeniu medycznym. Chitozan może znacząco poprawić technologię regeneracyjną, na przykład rogówki, skóry, serca itp. Ponadto chitozan może być stosowany w leczeniu otyłości, terapii immunologicznej, terapii genowej i nowotworowej oraz w różnych innych dziedzinach, takich jak rolnictwo, ochrona środowiska, przemysł drzewny, kosmetyki, produkcja energii itp. Chitozan znajduje już zastosowania w nanotechnologii,

która jest również rozwijającą się dziedziną. Co roku otrzymywane są kolejne pochodne chitozanu znajdujące coraz to nowsze zastosowania. Badania nad chitozanem i jego pochodnymi sprawiają, że w przyszłości związki te staną się substancjami o wielu zastosowaniach i możliwościach. Dynamiczny rozwój biotechnologii i inżynierii materiałowej zapowiada dalsze rozszerzanie zastosowań tego biopolimeru w przyszłości.

Eksperyment. Otrzymywanie chitozanu z chityny

Poniżej opisany eksperyment można zrealizować podczas działań w ramach 'kółka chemicznego', gdyż wymaga dłuższego czasu pracy laboratoryjnej (co najmniej 5 godzin). W pierwszym etapie należy przygotować niezbędne odczynniki i potrzebne do eksperymentu szkło i pozostałą aparaturę.

Odczynniki:

- 1 g chityny
- wodorotlenek sodu
- woda destylowana

Sprzęt i szkło:

- zlewka
- lejek z sączkiem bibułowym
- kolba okrągłodenna poj. 100 ml lub 250 ml
- chłodnica + węże
- czasza grzejna
- mieszadło magnetyczne + mieszadełko

Wykonanie:

1 g chityny zalać wodą na godzinę, po tym czasie odsączyć. Przygotować 50 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 50%, poprzez odważenie 2,5 g stałego wodorotlenku sodu, umieszczenie go w zlewce i następnie dodanie odpowiedniej ilości wody. Przesączony chitozan ilościowo przenieść do kolby okrągłodennej i dodać mieszadełko magnetyczne. Następnie do tej samej kolby okrągłodennej wprowadzić przygotowane wcześniej 50 ml 50% roztworu NaOH. Sprawdzić szczelność połączeń szklanych i po tym roztwór doprowadzić do wrzenia (100°C), stosując łaźnię wodną lub z olejem silikonowym. Ogrzewać pod chłodnicą w temperaturze wrzenia przez 3-4 godziny. Przez cały

ten czas mieszać magnetycznie. Następnie usunąć kolbę z łaźni, wyjąć mieszadełko. Przesączyć i przemyć wodą do obojętnego odczynu przesączu. Po takiej obróbce stopień deacetylacji osiąga ponad 80%.

UWAGA!!! W związku z użyciem wodnego roztworu wodorotlenku sodu należy zwrócić uwagę na szlify w szkłe laboratoryjnym celem uniknięcia ich sklejenia.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71853>
- [2] Riyan Al Islam Reshad, Tawfiq Alam Jishan, Nafisa Nusrat Chowdhury, Chitosan and its Broad Applications: A Brief Review. Journal of clinical and experimental investigations. 2021, 12, 1-15.
- [3] I.A. Sogias, V.V. Khutoryanskiy, A.C. Williams, Exploring the factors affecting the solubility of chitosan in water. Macromol. Chem. Phys. 2010, 211, 426-433.
- [4] C.L. Ke, F.S. Deng, C.Y. Chuang, C.H. Lin, Antimicrobial actions and applications of Chitosan. Polymers 2021, 13, 904.
- [5] E. Amirani, J. Hallajzadeh, Z. Asemi, M.A. Mansournia, B. Yousefi, Effects of chitosan and oligochitosans on the phosphatidylinositol 3-kinase-AKT pathway in cancer therapy. Int. J. Biol. Macromol. 2020, 164, 456-467.
- [6] Chitosan Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Pharmaceutical & Biomedical, Water Treatment, Cosmetics, Food & Beverage), By Region (APAC, North America, Europe, MEA), and Segment Forecasts, 2020-2027; Report ID: 978-1-68038-798-8; Grand View Research: San Francisco, CA, USA, 2020.
- [7] P.Y. Shih, Y.T. Liao, Y.K. Tseng, F.S. Deng, C.H. Lin, A potential antifungal effect of chitosan against candida albicans mediated via the inhibition of SAGA complex component expression and the subsequent alteration of cell surface integrity. Front. Microbiol. 2019, 10, 602.
- [8] Y. Jiang, C. Fu, S. Wu, G. Liu, J. Guo, Z. Su, Determination of the deacetylation degree of chitooligosaccharides. Mar. Drugs 2017, 15, 332.
- [9] T.M.M. Ways, W.M. Lau, V.V. Khutoryanskiy, Chitosan and its derivatives for application in mucoadhesive drug delivery systems. Polymers 2018, 10, 267.
- [10] F. Avelas, A. Horta, L.F.V. Pinto, S.C. Marques, P.M. Nunes, R. Pedrosa, S.M. Leandro, Antifungal and antioxidant properties of chitosan polymers obtained from nontraditional Polybius henslowii sources. Mar. Drugs 2019, 17, 239.
- [11] Y.W. Cho, J. Jang, C.R. Park, S.W. Ko, Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. Biomacromolecules 2000, 1, 609-614.
- [12] W.A. Sarhan, H.M.E. Azzazy, I.M. El-Sherbiny, Honey/Chitosan Nanofiber Wound Dressing Enriched with Allium sativum and Cleome droserifolia: Enhanced Antimicrobial and Wound Healing Activity. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 6379-6390.
- [13] K.B. Mukhtar Ahmed, M.M.A. Khan, H. Siddiqui, A. Jahan, Chitosan and its oligosaccharides, a promising option for sustainable crop production- a review. Carbohydr. Polym. 2020, 227.
- [14] A.A. Hamed, I.A. Abdelhamid, G.R. Saad, N.A. Elkady, M.Z. Elsabee, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties. Int. J. Biol. Macromol. 2020, 153, 492-501.
- [15] S. Pu, Li, J.; Sun, L.; Zhong, L.; Ma, Q. An in vitro comparison of the antioxidant activities of chitosan and green synthesized gold nanoparticles. Carbohydr. Polym. 2019, 211, 161-172.
- [16] Guo, Y.; Yan, H. Preparation and characterization of heparin-stabilized gold nanoparticles. J. Carbohydr. Chem. 2008, 27, 309-319.
- [17] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, 2006, 31, 7, 603-632.
- [18] M. E. I. Badawy, E. I. Rabaa, A biopolymer chitosan and its derivatives... International Journal of Carbohydrate Chemistry, 2011.
- [19] M. Kong, X. G. Chen, Antimicrobial and antioxidant activities... International Journal of Food Microbiology, 2015, 144, 1, 51-63.
- [20] V. K. Gupta, I. Ali, Utilisation of chitosan for the removal of pollutants... Environmental Technology, 2000, 21, 8, 831-846.
- [21] M. N. V. R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers, 2000, 46, 1, 1-27.



Foto – Dreamstime

Czterej bracia z wioski Ytterby

Romuald Hassa

Bohaterami artykułu są czterej bracia – poczynając od najstarszego itru, przez bliźniaków – erb i terb, a kończąc na najmłodszym – iterbie.

Historia tego swoistego rodzeństwa rozpoczęła się w 1787 roku na Resarö – jednej z wielu wysepek tworzących Archipelag Sztokholmski – w wiosce Ytterby, w pobliżu Vaxholm. Porucznik szwedzkiej armii, a jednocześnie chemik i geolog amator, Carl Axel Arrhenius (Fot. 1) (Svante Arrhenius nie był jego krewnym) badał, ze względu na ważne strategicznie położenie, jakim był wjazd do Sztokholmu, możliwość zbudowania na wyspie fortyfikacji. Podczas prac przypadkowo znalazł czarną ciężką grudę nieznanego minerału, któremu nadał nazwę *ytterbit*¹ (*ytterbia*) (Fot. 2). Zakładał, że mógł być to nieznanymi minerał niedawno odkrytego wolframu. Jego przyjaciele – Bengt Reinhold Geijer (inżynier górnictwa) i Sven Rinman (ekspert górniczy, chemik i mineralog) zbadali minerał i opisali rok później w niemieckim czasopiśmie naukowym – *Crell Annalen*. Geijer potwierdził w tej pracy odkrycie minerału przez Arrheniusa.

Carl Arrhenius wysłał próbki minerału do kilku chemików z prośbą o ich analizę. Jedną z tych próbek otrzymał fiński chemik, Johan Gadolin (Fot. 3), pracujący na Uniwersytecie w Åbo (obecnie Turku), który w roku 1789 zidentyfikował w niej tlenek nowego pierwiastka (itru),

a pełne wyniki swoich badań opublikował w 1794 roku. Anders Gustaw Ekeberg – szwedzki chemik i odkrywca tantalu – potwierdził odkrycie Johana Gadolina trzy lata później i nadał tlenkowi pierwiastka nazwę *yttria*. W miarę czysty metal otrzymał Friedrich Wöhler w 1828 roku w wyniku redukcji chlorku itru potasem.

Historia odkryć kolejnych pierwiastków obfituje w błędy naukowców. Itr, skand oraz lantan i następujące po nim 14 kolejnych pierwiastków do lutetu charakteryzują się bowiem ogromnym podobieństwem właściwości chemicz-



Fot. 1. Carl Axel Arrhenius (https://n.wikipedia.org/wiki/Carl_Axel_Arrhenius)



Fot. 2. Gadolinit (ytterbit) z Vaxholm (https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Axel_Arrhenius)

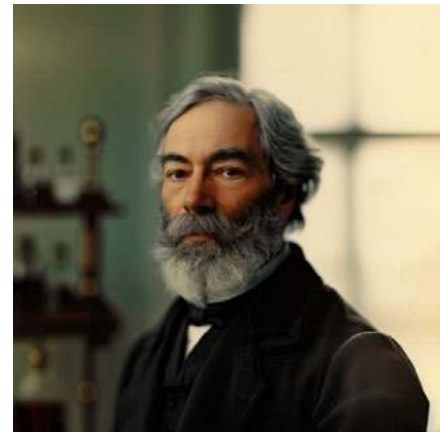
¹ W ciągu kolejnych lat badań ustalono, że ytterbit nie jest tlenkiem, jak początkowo sądzono. Dlatego w 1800 roku Martin Heinrich Klaproth zaproponował zmianę nazwy minerału na *gadolinit*, by uhonorować odkrywcę itru.



Fot.3. Johan Gadolin (<https://rareearths.com/yttrium>)



Fot.4. Carl Gustav Mosander (<https://rareearths.com/erbium>)



Fot. 5. Jean Charles Galissard de Marignac (<https://rareearths.com/yttrbium/>)

nych. Co więcej pierwiastki te występują w minerałach (rudach) obok siebie i ich rozdzielanie, przy zastosowaniu ówczesnych, prostych metod analitycznych, było bardzo trudne.

Pod koniec XVIII wieku powszechnie stosowano pojęcie „ziemia” w odniesieniu do tlenku pierwiastka i (słusznie) zakładano, że redukując „ziemię” można otrzymać wolny pierwiastek. **Identyfikacja nowego rodzaju „ziemi” była więc równoznaczna z identyfikacją nowego pierwiastka.** Jednak wielokrotnie nowo odkryte i wydzielone „ziemie/pierwiastki” okazywały się przy następnych/dokładniejszych badaniach mieszaninami dwóch lub większej ilości nieznanych substancji (innych „ziem”).

Wyizolowanie czystych metali nastąpiło znacznie później, po opracowaniu nowoczesnych metod analitycznych. Próbkę *yttrii* (*ytterbitu*) badali także L. Vauquelin we Francji i M. Klaproth w Niemczech. Oni również odkryli tlenek nowego metalu, jednak wyniki ich analiz różniły się znacznie od siebie. Różne wyniki sugerowały, że minerał ten zawiera, oprócz itru, inne trudne do wydzielenia/rozdzielenia pierwiastki. Okazało się, że nawet wyniki badań spektroskopowych (widm emisyjnych), które powinny być jednoznaczne, nie zawsze takie były!

W 1843 roku szwedzki chemik Carl Gustaf Mosander (Fot. 4) odkrył erb i terb, kiedy stwierdził, że *ytterbit* można rozdzielić na trzy frakcje, z których można uzyskać trzy tlenki² – znany już biały tlenek itru (*yttrię*) oraz różowy tlenek erbu(III) i trudny do zaobserwowania żółto-brązowy tlenek terbu(III). Od momentu odkrycia pierwiastki (a właściwie ich tlenki) często były mylone. Tlenek erbu(III) nazywany był *terbią*, a tlenek terbu(III) nazywany był *erbią*.

Stosowane obecnie nazewnictwo pierwiastków ustaliło się ostatecznie w latach 1860-1877. Tlenek kolejnego pierwiastka – *ytterbię* – wyizolował z *erbii* w 1878 roku szwajcarski chemik Jean Charles Galissard de Marignac (Fot. 5). Rok później, Szwed Lars Fredrik Nilson potwier-

dził odkrycie iterbu, a sam dodatkowo wydzielił z niej nowy pierwiastek, który nazwał skandem (*scandia*, od łacińskiej nazwy Skandynawii).

W latach 1907-1908 niezależnie od siebie i różnymi metodami francuski chemik – Georges Urbain i austriacki chemik – Carl Auer von Welsbach wykazali, że *ytterbia* stanowi mieszaninę dwóch tlenków. Urbain nadał im nazwy: neoytterbia (tlenek iterbu) i *lutetia* (tlenek lutetu; od łacińskiej nazwy Paryża). Carl Auer von Welsbach zaproponował zaś odpowiednio nazwy: *aldebaranium* (Ad) (od nazwy gwiazdy Aldebaran w Gwiazdozbiórze Byka) i *cassiopeium* (zmienione później na *cassiopium*) (Cp) (od nazwy gwiazdozbioru Kasjopeja). Ostatecznie, w 1909 roku Komisja Masy Atomowej przyjęła nazwy obecnie stosowane (iterb i lutet). Ciekawostką jest, że nazwa *cassiopium* (w języku polskim kasjop(ej)) mimo, że odrzucona, była stosowana jeszcze w latach pięćdziesiątych XX w.

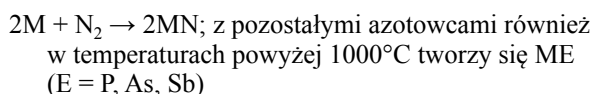
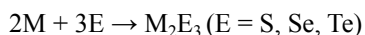
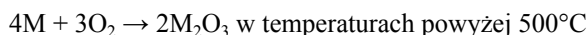
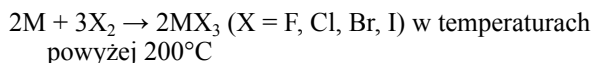
Czysty tlenek erbu otrzymali w 1905 roku Georges Urbain i Brytyjczyk Charles James, zaś dość czysty metal – niemieccy chemicy Wilhelm Klemm i Heinrich Bommer w roku 1934, prowadząc redukcję chlorku erbu za pomocą par potasu. Pierwsze, bardzo niewielkie próbki w miarę czystego iterbu otrzymano 1937 roku stosując redukcję chlorku iterbu potasem; czysty metal otrzymano w 1953 roku. Obecnie metale uzyskuje się przez redukcję fluorku lub chlorku za pomocą wapnia.

Omawiane pierwiastki nie występują w przyrodzie w stanie wolnym; w minerałach zawsze towarzyszą im inne pierwiastki z grupy lantanowców. Ważniejsze minerały to: gadolinit (*ytterbit*) $(\text{Ce,La,Nd,Y})_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, monacyt $(\text{Ce,La,Th,Nd,Y,Pr,Tb})\text{PO}_4$, bastnazyt (bastenzyt) $(\text{Ce,La,Nd,Y,Pr})(\text{CO}_3,\text{F})$, samarskit $(\text{Y,Ce,U,Fe})_3(\text{Nb,Ta,Ti})_5\text{O}_{16}$, ksenotym YPO_4 , fergusonit YNbO_4 , euksenit $(\text{Y,Ce,U,Ca,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH})_6$, gagarinit $\text{Na}(\text{Ca,Y})_2\text{F}_6$.

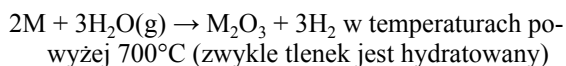
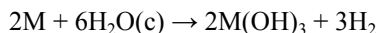
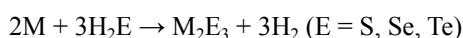
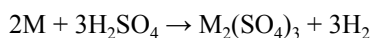
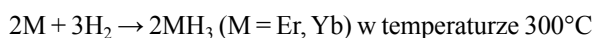
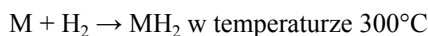
² W kolejnych latach w gadolinicie odkryto jeszcze: skand, Sc (1879 r., dokonał tego szwedzki chemik Lars Frederik Nilson, holm, Ho i tul, Tm (oba w 1879 r. - szwedzki chemik Per Teodor Cleve), oraz gadolin, Gd (1880 r. - szwajcarski chemik, Jean Charles Galissard de Marignac).

Wspólne właściwości chemiczne itru, terbu, erbu i iterbu

Itr, terb, erb i iterb rozтворяją się w kwasach mineralnych (np. siarkowym(VI)) z wydzielaniem wodoru. Podobnie reagują z wodą, przy czym reakcja zachodzi powoli z wodą zimną, natomiast z gorącą – stosunkowo szybko. W temperaturze pokojowej są odporne na działanie tlenu, natomiast w podwyższonych temperaturach reagują z większością niemetali. Typowo reakcje przebiegają zgodnie z zapisanymi równaniami:

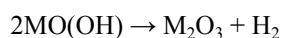


Metale te reagują także z węglem (M_2C_3 , MC_2 , MC_3) i krzemem (tworząc, m.in. MSi i MSi_2).



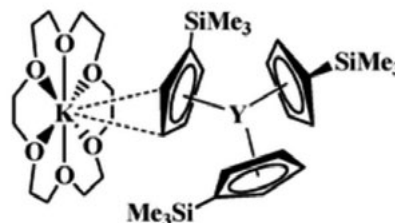
Fluorki omawianych metali są związkami trudno rozpuszczalnymi w wodzie, podczas gdy chlorki, bromki i jodki są w niej zwykle dobrze rozpuszczalne. W wyniku ogrzewania hydratów tych soli tworzą się związki o wzorze MOX , ($X = F, Cl, Br, I$). Węglany i szczawiany otrzymuje się w reakcjach strącania. Siarczany(VI) i azotany(V) dobrze rozpuszczają się w wodzie.

Z kolei tlenki są trudno rozpuszczalne w wodzie i rozтворяch wodorotlenków, łatwo natomiast rozpuszczają się w rozcieńczonych roztworach kwasów, poza HF (następuje pasywacja warstwą fluorku). Wodorotlenki otrzymuje się w reakcji strącania podczas łączenia roztworów soli rozpuszczalnych w wodzie z wodnym roztworem amoniaku lub wodorotlenków litowców. Z $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworu azotanów(V) wodorotlenki zaczynają się strącać już przy $pH \approx 6$! Tlenki i wodorotlenki wykazują zatem charakter zasadowy, wykazują przy tym różną zdolność pochłaniania dwutlenku węgla i pary wodnej z atmosfery. Podczas ogrzewania wodorotlenki rozkładają się, pośrednio przez tlenek wodorotlenek o wzorze $MO(OH)$, do tlenku metalu(III) i wody, zgodnie z równaniami:



Jeśli umownie przyjmujemy miarę zasadowości wodorotlenku $Y(OH)_3 = 1$, to zasadowość $Er(OH)_3$ w tej skali wynosi 0,16, zaś wodorotlenku iterbu – 0,036.

Niskie stopnie utlenienia pierwiastki te osiągają w związkach kompleksowych, np. w związkach o wzorze:



występują jony ($Ln =$) Y^{2+} , Er^{2+} , Yb^{2+} .

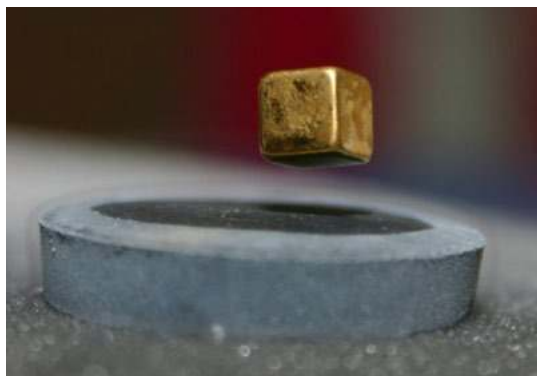
Itr

Itr (Fot. 6) jest pierwiastkiem o liczbie atomowej 39, który współcześnie opisuje się symbolem Y (do lat dwudziestych XX wieku – Yt). Znanych jest 36 izotopów itru ($A = 76 - 111$), jednak tylko jeden jest stabilny i występuje naturalnie w przyrodzie – ^{89}Y . Izotopy itru o liczbach masowych mniejszych od 89 emitują pozytony (ulegają rozpadowi β^+), w wyniku czego powstają izotopy strontu, natomiast izotopy o liczbach masowych 90 i większych emitują elektrony (ulegają rozpadowi β^-), z wytworzeniem izotopów cyrkonu. Najdłużej żyjącym izotopem z pierwszej grupy jest ^{88}Y (czas połowicznego rozpadu 106,63 dnia), a z drugiej – ^{91}Y (czas połowicznego rozpadu 58,51 dnia). Izotopy itru (szczególnie ^{90}Y i ^{91}Y ; czas połowicznego rozpadu ^{90}Y wynosi 64,05 godziny) są jednymi z najczęstszych produktów kontrolowanego i niekontrolowanego rozszczepienia jąder uranu.

Itr jest miękkim, ciągliwym, srebrzysto-białym błyszczącym metalem. Występuje w postaci dwóch odmian alotropowych α i β ; temperatura przejścia $\alpha \leftrightarrow \beta$ wynosi 1755 K. Czysty metal w litej masie jest dość trwały na powietrzu, pasywuje się bowiem warstwą tlenku Y_2O_3 . Opilki itru są piroforyczne (zapalają się samorzutnie po ogrzaniu do $400^\circ C$). Związki itru(III) są z reguły białe (siarczek jest żółty).



Fot. 6. Itr (<https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium>)



Fot. 7. Namagnesowany przedmiot lewituje nad nadprzewodnikiem schłodzonym poniżej temperatury przejścia. (<https://pl.wikipedia.org/wiki/Nadprzewodnictwo>)



Fot. 8. Pigment YInMn (https://en.wikipedia.org/wiki/YInMn_Blue)

Tlenek itru(III) jest trwałym na powietrzu białym ciałem stałym. Praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie. Tlenek domieszkowany jonami Eu^{3+} był wykorzystywany do wytwarzania luminoforów odpowiedzialnych za powstawanie czerwonej barwy w telewizorach kineskopowych. Obecnie tlenek wykorzystuje się do stabilizowania ceramiki opartej na tlenku cyrkonu(IV), stosowanej do wytwarzania ogniw i elektrolizerów wodorowych, w dentystyce (implanty) i chirurgii (sztuczne stawy).

Ponadto z tlenku itru otrzymuje się kryształy syntetycznych granatów [np. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ „YIG” lub $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ „YAG”], które wykorzystuje się w jubilerstwie jako imitację diamentów oraz do wytwarzania filtrów mikrofalowych, nadajników i przetworników akustycznych, laserów i białych diod elektroluminescencyjnych (LED). Był/Jest także wykorzystywany, obok azotanu(V) itru(III)³, do otrzymywania jednego z najlepiej zbadanych nadprzewodników wysokotemperaturowych $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ „YBCO”⁴, wywołującego zjawisko lewitacji namagnesowanego przedmiotu nad nadprzewodnikiem (Fot. 7).

W 2009 roku Mas Subramanian i Andrew Smith, pracujący w *Oregon State University* w Corvallis (USA), otrzymali pierwszy od 200 lat nowy, prawie idealnie niebieski, nietoksyczny pigment YInMn ($\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$; dla $x \approx 0,2$ pigment wykazuje najbardziej intensywnie niebieskie zabarwienie) (Fot. 8). Dodatkowo jest on trwały w kontakcie z powietrzem, wodą i olejem, odporny na blaknięcie, nie ulega działaniu kwasów siarkowego(VI) i azotowego(V), trudnopalny (jeśli się pali, to fioletowym płomieniem, typowym dla indu). Charakteryzuje się także bardzo silnym współczynnikiem odbicia promieniowania podczerwonego, dzięki czemu może być stosowany do malowania energooszczędnych, chłodnych powłok.

Itr tworzy z chlorowcami ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) związki na niskich stopniach utlenienia o stechiometrii YX i Y_2X_3 , które powstają w reakcji metalu z chlorkiem lub bromkiem itru(III).

3 Azotan(V) itru(III) podczas ogrzewania przechodzi w $\text{YO}(\text{NO}_3)$, a podczas dalszego ogrzewania w temperaturze 600°C tworzy Y_2O_3 .

4 Nadprzewodnik wysokotemperaturowy to materiał wykazujący nadprzewodnictwo (zerowy opór elektryczny) i efekt Meissnera, czyli wypychanie ze swojej objętości pola magnetycznego, powyżej temperatury 35 K. YBCO otrzymano po raz pierwszy w 1987 roku, a nadprzewodnictwo wykazuje on w temperaturze 90 K, a więc powyżej temperatury wrzenia ciekłego azotu (77 K). Efekt Meissnera jest podstawą do określenia, czy dany przewodnik o zerowym oporze jest nadprzewodnikiem (jeśli tak, to namagnesowany przedmiot LEWITUJE (!) nad nadprzewodnikiem).

Wolny itr lub jego związki stosuje się jako: dodatek stopowy (zwiększa odporność na utlenianie i uleganie korozji), katalizator procesu polimeryzacji etenu, element wysokosprawnych świec zapłonowych, żarniki (koszulki Auera) w latarniach opalanych propanem (jako zamiennik promieniotwórczego toru). Radioizotopem ^{90}Y znakuje się leki stosowane w leczeniu różnych rodzajach chorób nowotworowych.

Itr i jego związki mogą jednak działać szkodliwie na organizmy żywe - u ludzi i zwierząt wywołują uszkodzenie wątroby i płuc.

Erb

Erb (Fot. 9) jest pierwiastkiem o liczbie atomowej 68 i symbolu Er. Znanych jest 39 izotopów erbu (liczba maso-



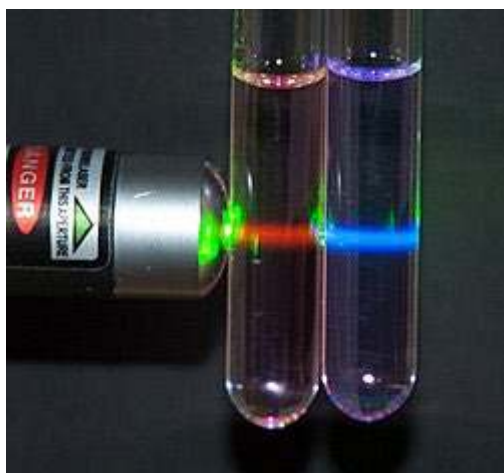
Fot. 9. Erb (<https://pl.wikipedia.org/wiki/Erb>)

wa $A = 142 - 180$), z czego sześć jest stabilnych ($A = 162, 164, 166, 167, 168$ i 170). Najbardziej rozpowszechniony jest izotop ^{166}Er , którego zawartość wynosi 33,5%. Izotopy erbu o liczbach masowych mniejszych od 166 emitują pozytony (ulegają rozpadowi β^+), z wytworzeniem izotopów holmu, natomiast o liczbach masowych większych od 168 emitują elektrony (ulegają rozpadowi β^-), z wytworzeniem izotopów tulu. Najdłużej żyjącym izotopem z pierwszej grupy jest ^{160}Er (czas połowicznego rozpadu 28,58 godziny), a z drugiej – ^{169}Er (czas połowicznego rozpadu 9,39 dnia; jednocześnie najbardziej stabilny izotop promieniotwórczy).

Erb jest kowalnym, miękkim, srebrzysto-białym metalem. Występuje w postaci dwóch odmian alotropowych α i β ; temperatura przejścia $\alpha \leftrightarrow \beta$ wynosi 1560 K. W wilgotnym powietrzu ulega pasywacji warstwą różowego tlenku Er_2O_3 ; tlenek ten jest także produktem spalania erbu w powietrzu i tlenie. Pył erbu jest piroforyczny.

Związki erbu(III) są ma ogół różowe, ale chlorek, bromek i jodek są fioletowe (jodek jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie).

Jony erbu(III) wykorzystuje się do domieszkowania kryształów innych substancji, a otrzymany w ten sposób produkt stanowi „serce” laserów stosowanych do wzmacniania sygnału w światłowodach komunikacyjnych i laserach medycznych (dermatologia, stomatologia). Tlenek erbu stosuje się czasem do barwienia szkła (stosowanego do produkcji okularów absorbujących podczerwień) i porcelany oraz do wytwarzania jubilerskich kamieni ozdobnych – cyrkonii (tlenek cyrkonu(IV)). Tlenek erbu wykazuje ciekawą właściwość – ma zdolność do konwersji fotonów, dlatego jest wykorzystywany do syntezy specjalnych materiałów optycznych. Proces konwersji polega na przekształceniu niskoenergetycznego promieniowania w promieniowanie wysokoenergetyczne (np. podczerwonego w widzialne, widzialnego w promieniowanie ultrafioletowe) (Fot. 10).



Fot. 10. Światło zielone wywołuje typową emisję (przez fluorescencję) światła czerwonego (lewa probówka) i po konwersji – światła niebieskiego (probówka prawa). (https://en.wikipedia.org/wiki/Photon_upconversion)

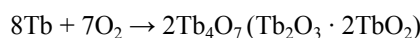
Erb wykorzystuje się jako dodatek stopowy do wanadu, który obniża twardość i poprawia obrabialność. Z kolei stopy erbu z niklem i kobaltem są materiałem do budowy kriochłodziń, ponieważ cechują się niezwykle wysoką pojemnością cieplną w temperaturze ciekłego helu. Erb stosuje się także do wytwarzania kontrolnych prętów pochłaniających neutrony w reaktorach atomowych. Znane są także związki erbu(II), trwale w roztworach wodnych. Do tej pory nie poznano jednak biologicznych funkcji erbu, choć przypuszcza się, że może stymulować procesy metaboliczne.

Terb

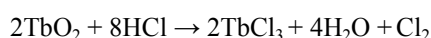
Terb (Fot. 11) jest pierwiastkiem o liczbie atomowej 65 i symbolu Tb. Znanych jest 40 izotopów terbu ($A = 135 - 174$), z czego tylko jeden jest stabilny – ^{159}Tb . Spośród izotopów promieniotwórczych względnie najtrwałszym jest ^{158}Tb (czas połowicznego rozpadu wynosi 180 dni). Izotopy o liczbach masowych mniejszych niż 159 wykazują wychwyt elektronu prowadzący do izotopów gadolinu, natomiast o liczbach masowych większych niż 159 podlegają rozpadowi β^- , prowadzącemu do izotopów dysprozu. Obecnie przemysłowo pierwiastek jest oddzielany od lantanowców w procesie ekstrakcji jonowymiennej.

Terb jest kowalnym, ciągliwym, srebrzysto-białym metalem. Jest na tyle miękki, że można go kroić nożem.

Terb dość łatwo utlenia się na powietrzu, tworząc brunatny tlenek mieszany – tlenek terbu(III) diterbu(IV).



Jest on nierozpuszczalny w wodzie, jednak łatwo roztwarza się w kwasach dając sole Tb(III). W reakcji z tlenem powstają również inne tlenki złożone: $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ i $\text{Tb}_{12}\text{O}_{22}$. Tlenek TbO_2 jest nietrwałym, brunatnym ciałem stałym roztwarzającym się w kwasach, np. zgodnie z równaniem:



Fot. 11. Terb (<https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium>)

Tabela 1.

	itr	terb	erb	iterb
konfiguracja skrócona atomu w stanie podstawowym	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
pierwsza energia jonizacji, kJ/mol	599,9	565,8	589,3	603,4
druga energia jonizacji, kJ/mol	1180	1110	1150	1175
trzecia energia jonizacji, kJ/mol	1980	2110	2190	2417
czwarta energia jonizacji, kJ/mol	5848	3790	4090	4210
powinowactwo elektronowe, kJ/mol	29,6	≈ 50	≈ 50	≈ 50
stopnie utlenienia	0, I, II, III	0, I, II, III , IV	0, I, II, III , IV	0, II, III
jon – barwa / konfiguracja walencyjna jonu	bezbardwy, Y ³⁺ , 4d ⁰	bladurururururur, Tb ³⁺ , 4f ⁸ brururururur (w stanie stalym) Tb ⁴⁺ , 4f ⁷	rururururur, Er ³⁺ , 4f ¹¹	bezbardwy, Yb ³⁺ , 4f ¹³ zielony, Yb ²⁺ , 4f ¹⁴
promien atomowy, pm (warturur empiryczna)	180	177	176	176
promien kowalencyjny*, pm	190	194	189	187
promien jonowy, pm	89,3 (Y ³⁺)	76/84 (Tb ⁴⁺) 92,3 (Tb ³⁺)	88,1 (Er ³⁺)	85,8 (Yb ³⁺) 93/102 (Yb ²⁺)
temperatura topnienia, K	1799	1629	1802	1097
temperatura wrzenia, K	3203 / 3611	3396	3141	1469
gururur (stan stalurur), g/cm ³ (w temp. 20°C)	4,47	8,23	9,07	6,97 (odmiana β)
gururur innych odmian alotropowych (stan stalurur), g/cm ³				6,90 (odmiana α) 6,57 (odmiana γ)
gururur (stan cieklurur), g/cm ³ (w temp. topnienia)	4,24	7,65	8,86	6,21
objururur molowa, cm ³ /mol	19,8	19,25	18,49	24,83
rozszururururur cieplna, K ⁻¹ ; × 10 ⁻⁶ (w temp. 20 °C)	11,21	10,3	12,2	24,31
przurururururur cieplna, W/(m·K)	17,2	11,1	14,5	38,5
uporzururururur magnetyczne	10-300 K paramagnetyk poniururur 1,3 K nadprzururururur	poniururur 219 K ferromagnetyk 219-230 K antyferromagnetyk powyururur 230 K paramagnetyk	poniururur 19 K ferromagnetyk 19-80 K antyferromagnetyk powyururur 80 K paramagnetyk	paramagnetyk
rezystywnururur elektryczna, Ωm; × 10 ⁻⁹ (w temp. pokojowej)	596	1150	860	250
elektrojemnururur (skala Paulinga)	1,22	1,1	1,24	1,1 / 1,2
standardowe potencjały redukcji	Y ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Y -2,37 V Y(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Y + 3 OH ⁻ -2,85 V	Tb ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Tb -2,31 V Tb(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Tb + 3 OH ⁻ -2,82 V Tb ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Tb ³⁺ +3,1 V TbO ₂ + 2H ₂ O + e ⁻ ⇌ Tb(OH) ₃ + OH ⁻ +0,9 V	Er ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Er -2,32 V Er(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Er + 3 OH ⁻ -2,84 V (-3,0V) Er ²⁺ + e ⁻ ⇌ Er -2,0 V	Yb ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Yb -2,22 V Yb(OH) ₃ + 3e ⁻ ⇌ Yb + 3 OH ⁻ -2,74 V Yb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Yb -2,8 V Yb ³⁺ + e ⁻ ⇌ Yb ²⁺ - 1,05 V

* Wartość ustalona w roku 2008.

Terb był stosowany do wytwarzania pierwszych płyt kompaktowych wielokrotnego zapisu. Jest stosowany do domieszkowania fluorku wapnia, wolframanu wapnia i molibdenianu strontu, które wykorzystuje się w urządzeniach półprzewodnikowych i ogniach paliwowych. Jest również stosowany do produkcji żarówek niskoenergetycznych i lamp rtęciowych. Terfenol-D to stop terbu, dysprozu i żelaza (o składzie $Td_xDy_{1-x}Fe_2$; $x \approx 0,3$), który charakteryzuje się najsilniejszym znanym efektem magnetostrykcyjnym, czyli zdolnością rozszerzania się i kurczenia pod wpływem pól magnetycznych bardziej niż jakikolwiek inny stop. Został on opracowany w latach siedemdziesiątych XX w. w *Naval Ordnance Laboratory* (NOL) w USA. Znalazł zastosowanie w morskich systemach sonarowych, czujnikach magnetomechanicznych, siłownikach, przetwornikach akustycznych i ultradźwiękowych.

Terb wykorzystuje się także do wytwarzania zielonych luminoforów. Zwykle łączy się z luminoforami erbowymi (czerwonym Er^{3+} i niebieskim Er^{2+}) w celu otrzymania wysokowydajnego światła białego stosowanego w pomieszczeniach. Kationy Tb^{3+} charakteryzują się jaskrawą fluorescencją barwy zielonej lub cytrynowożółtej.

Iterb

Iterb (Fot. 12) jest pierwiastkiem o liczbie atomowej 70 i symbolu Yb. Znanych jest 39 izotopów iterbu ($A = 149 - 187$), z czego siedem jest stabilnych ($A = 168, 170, 171, 172, 173, 174, 176$ i 178). Najbardziej rozpowszechniony jest izotop ^{174}Er , którego zawartość wynosi 31,9%, podczas gdy relatywnie najbardziej stabilnym izotopem promieniotwórczym jest izotop ^{169}Yb (czas połowicznego rozpadu 32,014 dnia). Izotopy o liczbach masowych mniejszych niż 174 wykazują wychwyt elektronu prowadzący do izotopów tulu, natomiast izotopy o liczbach masowych większych niż 174 podlegają rozpadowi β^- , prowadzącemu do izotopów lutetu.

Iterb jest miękkim, kowalnym i ciągliwym metalem, o srebrzystobiałej barwie z nietypowym, jasnożółtym odcieniem! Iterb występuje w postaci trzech odmian alotropowych α , β i γ ; temperatury przejść wynoszą odpowiednio: $\alpha \leftrightarrow \beta$ 260 K i $\beta \leftrightarrow \gamma$ 1065 K.

Iterb roztopia się w ciekłym amoniaku ($-78^\circ C$) z wytworzeniem niebieskiego roztworu (lub złotego, gdy jest stężony). W roztworze barwy niebieskiej obecne są solwatowane elektrony i jon Yb^{2+} . Iterb powoli utlenia się w powietrzu, na skutek tworzącej się ochronnej warstewki tlenku. Tlenek iterbu(III) jest białym ciałem stałym.

Związki iterbu(II) wykazują silne właściwości redukujące w roztworach wodnych (redukują wodę z wydzielaniem wodoru) i dlatego są trwałe tylko w stanie stałym. Przykładem jest tlenek iterbu(II), który można otrzymać przez redukcję tlenku iterbu(III) metalem.

Ciekawym związkiem chemicznym jest borek o wzorze YbB_{12} – substancja krystaliczna, której wewnątrz jest w normalnych warunkach izolatorem, natomiast powierzchnia – bardzo dobrym przewodnikiem.



Fot. 12. Iterb (<https://pl.wikipedia.org/wiki/Iterb>)

Iterb może być wykorzystywany jako katalizator i coraz częściej zastępuje inne katalizatory uważane za zbyt toksyczne i zanieczyszczające środowisko. Izotop ^{169}Yb był stosowany jako źródło promieniowania gamma w przenośnych aparatach rentgenowskich. Atomy iterbu wykorzystuje się do budowy superdokładnych zegarów optycznych (bardziej dokładnych niż zegary atomowe oparte na cezie). Związki iterbu stosuje się do wytwarzania urządzeń pamięci i laserów oraz jako dodatek stopowy.

Wybrane właściwości chemiczne i fizyczne itru, terbu, erbu i terbu zestawione są w Tabeli 1.

Dr Romuald Hassa

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

Literatura:

- [1] Cotton F., Wilkinson G., Murillo C., Bochmann M.; Advanced inorganic chemistry. 6th edition; John Wiley & Sons; New York, 1999; rozdział 19 "The group 3 elements and the Lanthanides"; s. 1108-1129.
 - [2] Bielański A.; Podstawy chemii nieorganicznej; PWN; Warszawa, 2002; tom 2; rozdział 37 „Skandowce i lantanowce”; s. 991-1005.
 - [3] Brzyska W.; Lantanowce i aktynowce. Wydanie 2 zmienione; WNT; Warszawa, 1996; część pierwsza „Lantanowce”; s. 10-138.
 - [4] Malecki J. G.; Historia odkryć pierwiastków chemicznych; Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego; Katowice, 2018; s. 126-140.
 - [5] Ciba J., Trojanowska J., Zolotajkin M.; Mała encyklopedia pierwiastków; WNT; Warszawa, 1996.
- Dostęp do poniższych stron internetowych: 16-21.06.2025
- [1] www.britannica.com/science/yttrium; www.britannica.com/science/erbium; www.britannica.com/science/ytterbium
 - [2] <https://rareearths.com/yttrium>; <https://rareearths.com/erbium>; <https://rareearths.com/terbium>; <https://rareearths.com/ytterbium>
 - [3] <https://periodic-table.rsc.org/element/39/yttrium>; <https://periodic-table.rsc.org/element/65/terbium>; <https://periodic-table.rsc.org/element/68/erbium>; <https://periodic-table.rsc.org/element/70/ytterbium>
 - [4] <https://www.webelements.com/yttrium>; <https://www.webelements.com/terbium>; <https://www.webelements.com/erbium>; <https://www.webelements.com/ytterbium>
 - [5] <https://ytterbygruva.se> (strona kopalni w Ytterby)
 - [6] strony Wikipedii i literatura tam cytowana
 - [7] a) <https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium>; <https://en.wikipedia.org/wiki/Erbium>; <https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium>; <https://en.wikipedia.org/wiki/Ytterbium>
b) https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium_compounds; https://en.wikipedia.org/wiki/Erbium_compounds; https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium_compounds; https://en.wikipedia.org/wiki/Ytterbium_compounds
https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Axel_Arrhenius; https://de.wikipedia.org/wiki/Sven_Rinman; https://en.wikipedia.org/wiki/Johan_Gadolin; https://en.wikipedia.org/wiki/YInMn_Blue; <https://en.wikipedia.org/wiki/Terfenol-D>; <https://pl.wikipedia.org/wiki/Nadprzewodnictwo>; https://pl.wikipedia.org/wiki/Nadprzewodnictwo_wysokotemperaturowe; https://pl.wikipedia.org/wiki/Efekt_Meisssnera



Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej

z 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej w roku szkolnym 2024/2025

W roku szkolnym 2024/2025 odbyła się 71. Olimpiada Chemiczna. Przygotowania do niej uczniowie mogli rozpocząć już w czasie wakacji 2024 r., gdy na stronie internetowej Olimpiady (www.olchem.edu.pl) zostały opublikowane foldery dla ucznia i nauczyciela oraz wzory kart odpowiedzi. W materiałach dla nauczycieli zawarto tylko część informacyjną, bez przykładowych rozwiązań zadań wstępnych. Rozwiązania zadań mogli otrzymać od Sekretarzy Komitetów Okręgowych, drogą elektroniczną, jedynie zainteresowani nauczyciele.

Rejestracja do zawodów 71. Olimpiady Chemicznej została otwarta 24 września 2024 r., a formalnie zakończyła się 21 października. Podobnie jak w latach poprzednich, została ona jednak ponownie otwarta 24 i 25 października, aby umożliwić udział w zawodach uczniom, którzy z różnych powodów nie mogli uczynić tego wcześniej.

W pierwszym etapie wzięli udział uczniowie, którzy poprawnie rozwiązyli zadania z części A folderu wstępnego i rozwiązania te, potwierdzone przez swojego nauczyciela, zostały przesłane w wyznaczonym terminie do odpowiedniego Komitetu Okręgowego.

Pierwszy etap, polegający na rozwiązywaniu 5 zadań teoretycznych, odbył się w sobotę, 23 listopada 2024 r. w 13 uczelniach, które są siedzibami Komitetów Okręgowych. Przystąpiło do niego 916 uczniów (Tabela 1). 23 grudnia 2024 r. została ogłoszona – ustalona przez Komitet Główny po rozpatrzeniu odwołań – ostateczna lista 284 zawodników zakwalifikowanych do II etapu. Próg kwalifikacji Komitet Główny ustalił na poziomie 58,00 pkt, zgodnie z regulaminem, który przewiduje, iż w II etapie mogą wziąć udział zawodnicy, którzy osiągnęli wynik równy co najmniej 50% liczby punktów obliczonych jako średnia arytmetyczna wyników trzech najlepszych zawodników w I etapie.

Zawody drugiego etapu przeprowadzono w dniach 31 stycznia (część teoretyczna) oraz 1 lutego (część laboratoryjna) 2025 roku w tych samych miejscach, w których odbył się I etap. Przystąpiło do nich 283 zawodników spośród 284 zakwalifikowanych do I etapu. Na podstawie wyników II etapu do finału (III etapu), po rozpatrzeniu odwołań, Komitet Główny zakwalifikował 94 uczniów, których ostateczna lista została umieszczona na stronie internetowej Olimpiady Chemicznej 15 marca 2025 roku.

Zawody finałowe odbyły się w 3 pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (28 marca 2025 r., część laboratoryjna) oraz w 3 salach wykładowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (29 marca 2025 r., część teoretyczna).

Wstępne oceny finałowych prac zawodników zostały ogłoszone na internetowej stronie Olimpiady 16 kwietnia 2025 r., z jednoczesnym podaniem do wiadomości kryterium kwalifikacji do tytułu laureata (94,50 pkt.) i wyróżnionego (93 pkt.), uchwalonych w tym samym dniu przez Komitet Główny Olimpiady. Po rozpatrzeniu odwołań zawodników, ostateczna lista 28 laureatów i 3 wyróżnionych została opublikowana na stronie www.olchem.edu.pl 29 kwietnia 2025 r.

Ze względu na to, że organizatorzy 57. IChO w Dubaju przesunęli termin przeprowadzenia zawodów z ostatniej na pierwszą dekadę lipca (5 – 14.07.2025), w powiązaniu z koniecznością niezwłocznego zarezerwowania i zakupu imiennych biletów lotniczych dla całej delegacji, niemożliwe okazało się w tym roku przeprowadzenie finałowej rekrutacji do udziału w IChO na podstawie dodatkowego egzaminu po czerwcowym kursie przygotowawczym. W zaistniałej sytuacji Komitet Główny Olimpiady Chemicznej jednogłośnie zatwierdził jednorazową zmianę sposobu kwalifikacji na 57. IChO poprzez wyłonienie naszej reprezentacji na podstawie opisanej Regulaminem sumy ważonej punktów, służącej w ostatnich latach do kwalifikacji na kurs przygotowawczy. Delegacja na 57. IChO składała się zatem z 5 laureatów (w tym – 1 zawodnika rezerwowego), którzy uzyskali najwyższe wartości sumy ważonej punktów, obliczonej na podstawie dotychczasowych osiągnięć, zgodnie ze wzorem podanym w Regulaminie. Byli to:

1. **Marek Gajownik**, absolwent czwartej klasy Uniwersyteckiego XII Liceum Ogólnokształcącego im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie, przygotowywany przez dr. inż. Mateusza Musiejuka;
2. **Juliusz Szczeszek-Bistula**, absolwent czwartej klasy Zespołu Szkół im. Henryka Sienkiewicza w Pączkowie, przygotowywany przez mgr Krystynę Baryczkę;
3. **Mikołaj Sobczak**, absolwent czwartej klasy Niepublicznego Liceum Ogólnokształcącego Fundacji Królowej Świętej Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim przygotowywany przez Stefana Twarowskiego, Dominika Ducha (brązowego medalistę 54. IChO) oraz Karola Illinicz-Zeydela (laureata 68. Olimpiady Chemicznej);
4. **Michał Trochimiuk-Szczepkowski**, uczeń trzeciej klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowywany przez mgr inż. Agnieszkę Kuś oraz dr. inż. Tomasza Bońskiego oraz
5. **Jan Nasieniewski**, uczeń trzeciej klasy Uniwersyteckiego Liceum Ogólnokształcącego w Toruniu,

przygotowywany przez mgr Małgorzatę Augustynowicz-Kłyszewską – **zawodnik rezerwowy**.

Mimo tej uproszczonej kwalifikacji na 57. IChO, w kurse przygotowywawczym do tych zawodów wzięło udział dodatkowo trzech laureatów, którzy zostaliby na ten kurs przyjęci zgodnie z normalną regulaminową procedurą. Kurs został przeprowadzony w dniach 2 – 13 czerwca br. na terenie Uniwersytetu Warszawskiego i Politechniki Warszawskiej.

Uroczystość zakończenia 71. Olimpiady Chemicznej odbyła się **7 czerwca** w Auli im. Wojciecha Świątosławskiego Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (ul. Pasteura 1). Uczestniczyło w tej uroczystości ok. 100 osób, w tym: laureaci i wyróżnieni 71. Olimpiady, ich nauczyciele, rodzice, członkowie Komitetu Głównego i Komitetów Okręgowych oraz wielu zaproszonych znakomitych gości:

- Dyrektor Departamentu Komunikacji w Ministerstwie Edukacji Narodowej – p. **Kacper Lawera**;
- Prezydium Polskiego Towarzystwa Chemicznego: Prezes – **prof. dr hab. Robert Pietrzak**, I-Wiceprezes – **prof. dr hab. Rafał Latajka**, Skarbnik – **prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska**, Sekretarz – **prof. dr hab. Krzysztof Miecznikowski**, Członkowie Prezydium ZG PTChem: **dr hab. inż. Elwira Wróblewska**, **prof. ZUT** oraz **dr hab. Paweł Rodziewicz**, **prof. UJK**, Honorowy Prezes PTChem – **prof. dr hab. Zbigniew Galus**.
- przedstawiciele Polskiej Akademii Nauk: **prof. dr hab. inż. Janusz Jurczak** – Dziekan III Wydziału PAN, **prof. dr hab. Jacek Młynarski** – Dyrektor ds. naukowych IChO PAN oraz **dr hab. Adam Kubas**, **prof. inst.** – Dyrektor IChF PAN;
- przedstawiciele Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego: Dziekan – **prof. dr hab. Sławomir Sęk** Prodziekan ds. badań – **dr hab. Karolina Pulka-Ziach**, **prof. ucz.**, wieloletni Prodziekan, **prof. dr hab. Zbigniew Stojek** oraz wieloletni Dziekan – **prof. dr hab. Grzegorz Chałasiński**,
- przedstawiciele Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej: Prodziekan ds. studenckich, **dr hab. inż. Aldona Zalewska**, **prof. ucz.**, **prof. dr hab. inż. Zbigniew Brzózka**, **prof. dr hab. Adam Proń** oraz **dr hab. inż. Michał Fedoryński**, **prof. ucz.**
- przedstawiciel Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego: Prodziekan ds. dydaktyki – **dr hab. Paweł Wydro**, **prof. ucz.**;
- przedstawicielka Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu: **dr Agnieszka Tolińska** – sekretarz Komitetu Okręgowego Olimpiady w Poznaniu, reprezentująca także Dziekana ww. Wydziału;
- przedstawicielka Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego: Prodziekan ds. studenckich i jakości kształcenia – **dr hab. Anna Zawisza**, **prof. ucz.**;
- przedstawiciele Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego: z-ca Dyrektora **dr Mateusz Penkala**, pełniący jednocześnie funkcję Sekretarza Komitetu Okręgo-

wego w Katowicach oraz **dr hab. Rafał Podeszwa**, **prof. ucz.** – Przewodniczący Komitetu Okręgowego w Katowicach.

- Przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Fizycznej – **prof. dr hab. Andrzej Wysmolek**;
- Prodziekan ds. studenckich Wydziału Biologii UW, pełniący jednocześnie funkcję Sekretarza naukowego Komitetu Głównego Olimpiady Biologicznej – **dr Takao Ishikawa**.
- członek Zarządu Polskiego Stowarzyszenia Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych – p. **Tomasz Sobiepan**.

Uroczyste zakończenie 71. Olimpiady Chemicznej otworzył Przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, **prof. dr hab. Marek Orlik**. Następnie okolicznościowe wystąpienia wygłosili: Dziekan Wydziału Chemii UW – **prof. dr hab. Sławomir Sęk**, Dyrektor Departamentu Komunikacji w MEN – p. **Kacper Lawera**, który także odczytał specjalny list Pani Minister Edukacji, a także Prezes PTChem – **prof. dr hab. Robert Pietrzak** oraz Dziekan Wydziału III PAN – **prof. dr hab. inż. Janusz Jurczak**.

Kolejnym punktem uroczystej gali zakończenia 71. Olimpiady Chemicznej był, wygłoszony przez **prof. dr hab. Marka Orlika**, wykład „Jedność przyrody oczami olimpijczyka, czyli od fulerenów, przez równania stanu gazu do populacji owadów”, po którym Sekretarz Naukowy Olimpiady, **dr hab. Ewa Poboży**, **prof. ucz.** przedstawiła sprawozdanie z przebiegu 71. Olimpiady i dokonała prezentacji wyróżnionych i laureatów. W trakcie tej prezentacji członkowie Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej – Przewodniczący, **prof. dr hab. Marek Orlik**, Wiceprzewodnicząca – **prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik**, Sekretarz Naukowy – **dr hab. Ewa Poboży**, **prof. ucz.** i **dr Dagmara Tymec** wręczyli laureatom oraz ich nauczycielom dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego. Laureaci, którzy zajęli miejsca od 1. do 9., otrzymali bony подарunkowe do sklepów Media Markt (o wartości 3500 zł – 1000 zł), zdobywcy miejsc od 10. do 19. – czytniki e-booków Kindle, a laureaci miejsc od 20. do 31. – głośniki firmy JBL. Tradycyjnie przyznane zostały także atrakcyjne nagrody specjalne, które otrzymali:

1. Laureat 1. miejsca, **Marek Gajownik** – od Dziekana Wydziału Chemicznego PW;
2. Laureat 2. miejsca, **Juliusz Szczeszek-Biszuła** – od Dziekana Wydziału Chemii UW;
3. Laureat 3. miejsca, **Mikołaj Sobczak** – od Dziekana Wydziału Chemii UŁ;
4. Za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii nieorganicznej: **Aleksander Prejzner**, **Marek Gajownik** i **Jakub Niemira** – od Dziekana Wydziału Chemii UJ;
5. Za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii organicznej: **Michał Tarnawski**, **Nikodem Rogaczewski** i **Marek Gajownik** – od Dyrektora IChO PAN;
6. Za najlepiej rozwiązane w II i III etapie zadania z chemii fizycznej: **Marek Gajownik**, **Jan Gerchard** i **Juliusz Szczeszek-Biszuła** – od Dyrektora IChF PAN;



Fot. 1. Laureaci i wyróżnieni oraz Goście uroczystego zakończenia 71. Olimpiady Chemicznej. (Fot. Karolina Dudzińska, Wydział Chemii UW)

7. Za najlepiej wykonane i opisane finałowe zadania laboratoryjne: Marek Gajownik, Juliusz Szczeszek-Biszuła i Małgorzata Haszler – od Wydawnictwa Naukowego PWN.

Tradycyjnie Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu nagrodził najmłodszych laureatów, którymi w tym roku zostali Antoni Kawecki oraz Tymon Gotowicz.

Poza laureatami i wyróżnionymi, nagrody otrzymali także ich nauczyciele. Wydawnictwo „Oficina Edukacyjna Krzysztof Pazdro” ufundowało dla nich nowe arkusze testów maturalnych i zbiór zadań typu maturalnego na poziomie rozszerzonym, natomiast Ko-

mitet Główny Olimpiady sprezentował „Zbiór zadań z Olimpiad Chemicznych LX-LXIX”, przygotowany pod redakcją prof. dr. hab. M. Orlika i dr hab. E. Poboży, prof. ucz., opublikowany przez Wydawnictwo Naukowe PWN w 2024 r. Publikacje te niewątpliwie przydadzą się w dalszej pracy z młodzieżą. Dodatkowym prezentem dla nauczycieli było wydawnictwo jubileuszowe z okazji 70-lecia Olimpiady Chemicznej oraz gra karciana „Pokerowe szyfry chemiczne” współautorstwa Wandy Szelągowskiej – kierownika Organizacyjnego KG Olimpiady Chemicznej, a ufundowanej przez sponsora tegorocznej olimpiady – Zakłady Chemiczne „Nitro-Chem” S.A. Specjalną nagrodę dla nauczyciela zwycięzcy 71. Olimpiady Chemicznej, z rąk przedstawiciela Polskiego Stowarzyszenia

Tabela 1. Liczba zawodników w 71. Olimpiadzie Chemicznej 2024/2025 rok.

UCZESTNICTWO W OKRĘGACH					
Okreęg	I etap	II etap	III etap	Laureaci	Wyróżnieni
BIAŁOSTOCKI	21	4	0	0	-
GDAŃSKI	90	32	7	3	-
KATOWICKI	69	21	6	0	-
KIELECKI	33	8	1	0	1
KRAKOWSKI	82	31	9	0	-
LUBELSKI	42	17	5	1	-
ŁÓDZKI	90	18	10	3	-
POZNAŃSKI	63	15	5	1	-
RZESZOWSKI	60	19	2	0	-
SZCZECIŃSKI	66	22	8	2	2
TORUŃSKI	53	20	10	4	-
WARSZAWSKI	189	53	25	11	-
WROCŁAWSKI	59	17	6	3	-
	916	283	94	28	3

Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych, p. Tomasz Sobiepana, otrzymał dr inż. Mateusz Musiejuk, były nauczyciel z Uniwersyteckiego XII Liceum Ogólnokształcącego im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie.

Po ceremonii rozdania nagród prof. dr hab. Marek Orlik przedstawił krótkie sprawozdanie z minionej, 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Arabii Saudyjskiej, na której nasza reprezentacja zdobyła 2 medale złote i 2 medale srebrne. Następnie dr hab. Ewa Poboży, prof. ucz. przedstawiła skład polskiej reprezentacji na 57. IChO w Dubaju, w Zjednoczonych Emiratach Arabskich.

Po prezentacji zawodników na tegoroczną IChO, Pani Prodzian WCh PW ds. studenckich, dr hab. inż. Aldona Zalewska, prof. ucz., w osobistym wystąpieniu przypomniała postać zmarłego prof. dr. hab. inż. Janusza Zachary,

wieloletniego członka Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, złotego medalisty V IChO, autora bardzo wielu ciekawych, nieszablonowych zadań konkursowych z chemii nieorganicznej, jak również wyjątkowego wykładowcy, którego pasję do chemii mogli docenić m.in. uczestnicy kursów przygotowujących do IChO. Kończąc swoje wystąpienie Pani Prodzian zapowiedziała, w imieniu Fundacji Politechniki Warszawskiej, ufundowanie nagrody/stypendium im. prof. Janusza Zachary dla najmłodszego finalisty, która będzie przyznawana już od nadchodzącej 72. edycji Olimpiady Chemicznej.

Na zakończenie prof. dr hab. Marek Orlik zaprosił wszystkich obecnych do wspólnej fotografii (Fot. 1) i na obiad, który podany został w Holu Głównym Wydziału Chemii UW.

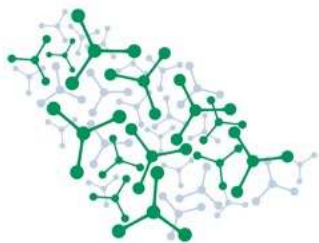
Tabela 2. Lista laureatów i wyróżnionych 71. Olimpiady Chemicznej

Lp.	Imię i nazwisko	Klasa	Nazwa szkoły i miejscowości	Województwo	Imię i nazwisko nauczyciela/li
LAUREACI					
1.	Marek Gajownik	4	Uniwersyteckie XII LO im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie	warmińsko-mazurskie	dr inż. Mateusz Musiejuk
2.	Juliusz Szczeszek-Bisufa	4	Zespół Szkół im. Henryka Sienkiewicza w Pajęcznie	łódzkie	mgr Krystyna Baryczka
3.	Mikołaj Sobczak	4	Niepubliczne LO Fundacji Królowej Św. Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim	mazowieckie	Stefan Twarowski, Dominik Duch, Karol Illinicz-Zeydel
4.	Michał Trochimiuk-Szczepkowski	3	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	mgr inż. Agnieszka Kuś, dr inż. Tomasz Boinski
5.	Jan Nasieniewski	3	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
6.	Michał Tarnawski	4	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska, mgr Jakub Narodowicz
7.	Aleksander Prejzner	4	V LO im. księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie	mazowieckie	mgr Artur Wysocki, mgr Hubert Bednarski
8.	Karol Wojciechowski	3	V LO im. księcia Józefa Poniatowskiego w Warszawie	mazowieckie	mgr Artur Wysocki, mgr Hubert Bednarski
9.	Mikołaj Ośmianański	4	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	mgr inż. Edyta Górecka, mgr inż. Agnieszka Kuś
10.	Tymon Wójtowicz	3	I Społeczne LO im. Unii Europejskiej w Zamościu	lubelskie	dr Włodzimierz Kuśmierczuk
11.	Julia Michniewicz	3	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie	mazowieckie	mgr Anna Kończyk, dr inż. Tomasz Boinski
12.	Natalia Makowska	4	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi	łódzkie	dr Krzysztof Klimaszewski, dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
13.	Jan Gerchard	4	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie	mazowieckie	mgr Anna Kończyk, mgr inż. Szymon Kucharski
14.	Alicja Banaszewska	3	Akademickie LO Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu	dolnośląskie	dr Martyna Horochowska
15.	Nikodem Rogaczewski	4	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodnio-pomorskie	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek

Tabela 2. Cd

Lp.	Imię i nazwisko	Klasa	Nazwa szkoły i miejscowości	Województwo	Imię i nazwisko nauczyciela/li
16.	Bartłomiej Sandecki	4	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
17.	Szymon Szulc	4	III LO im. Bohaterów Westerplatte w Gdańsku	pomorskie	mgr Michał Głuski
18.	Anna Maślewska	4	Uniwersyteckie XII LO im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie	warmińsko-mazurskie	dr inż. Mateusz Musiejuk lek. Patryk Wiśniewski
19.	Hugo Głąb	4	Publiczne LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi	łódzkie	dr Krzysztof Klimaszewski, dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz
20.	Bruno Szram	4	VIII LO im. Adama Mickiewicza w Poznaniu	wielkopolskie	mgr Anna Czombik
21.	Tymoteusz Boraczewski	3	LO nr III im. Adama Mickiewicza we Wrocławiu	dolnośląskie	dr Piotr Połomka
22.	Paweł Żurek	4	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodnio-pomorskie	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
23.	Tymon Gotowicz	3	Uniwersyteckie LO w Toruniu	kujawsko-pomorskie	mgr Małgorzata Augustynowicz-Kłyszewska
24.	Maksymilian Gajda	3	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	mgr Jakub Narodowicz, mgr inż. Agnieszka Kuś
25.	Franciszek Oziębło	4	IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie	mazowieckie	mgr Anna Kończyk, mgr Agata Jagielska
26.	Antoni Kawecki	2	XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie	mazowieckie	Piotr Olbryś, mgr Jakub Narodowicz
27.	Małgorzata Haszler	3	LO nr III im. Adama Mickiewicza we Wrocławiu	dolnośląskie	dr Piotr Połomka
28.	Marcel Tulimowski	4	II LO im. Stefana Batorego w Warszawie	mazowieckie	lek. Ignacy Sterliński, mgr Marta Sulmińska
WYRÓŻNIENI					
W1	Alan Bogdan	4	II LO im. Jana Śniadeckiego w Kielcach	świętokrzyskie	mgr Paulina Borek
W2	Weronika Pawelec	3	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodnio-pomorskie	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek
W3	Michał Jarecki	4	II LO im. Mieszka I w Szczecinie	zachodnio-pomorskie	mgr Teresa Kołogrecka-Bajek

Sponsorzy 71. Olimpiady Chemicznej:

56THIChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21–30.07.2024 r.)

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Guńka
Piotr Kwiatkowski

Zadanie 1. Amoniak

1.1. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$
 $\Delta H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2) = 2(-45,9 \text{ kJ mol}^{-1}) = -91,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta S^\circ = 2S^\circ(\text{NH}_3) - 3S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{N}_2) = [2(192,8) - 3(130,7) - (191,6)] (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -198,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dla 400°C: $\Delta G^\circ(400^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (-91,8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (673,15 \text{ K})(-198,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = +41,6 \text{ kJ/mol}$
Stała równowagi w 400°C: $K(400^\circ\text{C}) = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = 5,92 \cdot 10^{-4}$.

Dla stechiometrycznej mieszaniny ($\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$) w stanie równowagi:

$$K = \left(\frac{p^0}{p_{\text{całk}}} \right)^2 \frac{(y_{\text{NH}_3})^2}{(y_{\text{N}_2}) (y_{\text{H}_2})^3} = \left(\frac{p^0}{p_{\text{całk}}} \right)^2 \frac{(2x)^2 (4-2x)^2}{(1-x) (3-3x)^3}$$

Dla $p_{\text{całk}} = 100 \text{ bar}$ i $K = 5,92 \cdot 10^{-4}$ $x = 0,51$ (51 % konwersji N_2)

1.2. $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

Dla 1,0 kg produkowanego w tym procesie H_2 wytwarzanych jest $44/8 = 5,5 \text{ kg CO}_2$ jako współproduktu.

1.3. 40,000 kg amoniaku to $40 \times 10^6 \text{ g}$ ($1 \text{ mol}/17 \text{ g}$) = $2,4 \times 10^6 \text{ mol NH}_3$

Odpowiada to stechiometrycznej ilości H_2 : $(3/2)(2,4 \times 10^6 \text{ mol}) = 3,5 \times 10^6 \text{ mol H}_2$

Potrzebna ilość H_2 wymaga uwzględnienia konwersji H_2 (obliczonej w pkt. 1.1): $(1/51\%) (3,5 \times 10^6 \text{ mol}) = 6,9 \times 10^6 \text{ mol H}_2$, czyli 13800 kg H_2

Ilość produkowanego CO_2 wynosi (7 kg $\text{CO}_2/1 \text{ kg H}_2$) (13800 kg H_2) = 96600 kg CO_2 .

1.4. Niech liczba postępu pierwszej reakcji wynosi ξ_1 , a drugiej – ξ_2 .

Dla konwersji CO_2 : $\xi_1 + \xi_2 = 0,30$.

Dla konwersji H_2 : $3\xi_1 + \xi_2 = 4(0,185) = 0,74$.

Rozwiązaniem tego układu równań są: $\xi_1 = 0,22$ i $\xi_2 = 0,08$.

Stałe równowagi:

$$K_1(250^\circ\text{C}) = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} n_{\text{H}_2\text{O}} (n_{\text{całk}})^2}{n_{\text{CO}_2} (n_{\text{H}_2})^3} \left(\frac{p^0}{p_{\text{całk}}} \right)^2$$

$$= \frac{\xi_1 (\xi_1 + \xi_2) (5 - 2\xi_1)^2}{(1 - \xi_1 - \xi_2) (4 - 3\xi_1 - \xi_2)^3} \left(\frac{1 \text{ bar}}{50 \text{ bar}} \right)^2$$

$$= 2,3 \cdot 10^{-5}$$

$$K_2(250^\circ\text{C}) = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}} = \frac{\xi_2 (\xi_1 + \xi_2)}{(1 - \xi_1 - \xi_2) (4 - 3\xi_1 - \xi_2)}$$

$$= 0,011$$

1.5. Etap 1 miareczkowania N_2O : $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, czyli 1 mol H_2 odpowiada 1 molowi Cu. Zatem, szybkość produkcji metanolu na jednostkę masy Cu w głębi fazy: (wydajność czasowo-przestrzenna)/[(zużycie H_2 w etapie 1) $\times$ (masa atomowa Cu)]

Dla katalizatora A:

$$\frac{0,80 \frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{ h}}}{\left(5,0 \frac{\text{mmol Cu}}{\text{g}_{\text{kat}}} \right) \left(63,546 \frac{\text{g Cu}}{\text{mol Cu}} \right)} = 2,5 \frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{Cu}} \text{ h}}$$

Dla katalizatora B:

$$\frac{0,90 \frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{ h}}}{\left(4,0 \frac{\text{mmol Cu}}{\text{g}_{\text{kat}}} \right) \left(63,546 \frac{\text{g Cu}}{\text{mol Cu}} \right)} = 3,5 \frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{Cu}} \text{ h}}$$

1.6. Szybkości reakcji wyznaczone w p. 1.5 są znormalizowane do całkowitej masy Cu. Aby dokonać normalizacji jedynie do powierzchniowych atomów Cu, należy określić, jaka ilość Cu znajduje się w warstwie powierzchniowej. W 3. etapie miareczkowania N_2O : Cu_2O (powierzchnia) + $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu}$ (powierzchnia) + H_2O , zatem 1 mol H_2 odpowiada 2 molom powierzchniowej warstwy Cu. Zatem ułamek powierzchniowej Cu dany jest relacją:

$$(2 \times (\text{zużycie H}_2 \text{ w etapie 3})) / (\text{zużycie H}_2 \text{ w etapie 1})$$

Dla przeksztalcenia $\text{g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{Cu}}$ do $\text{mol}(\text{MeOH})/\text{mol}(\text{Cu})$ potrzebne są masy molowe.

Dla katalizatora A:

$$\frac{2,5 \frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{Cu}} \text{ h}}}{\left(\frac{2(0,3) \text{ mol Cu (powierzchnia)}}{5,0 \text{ mol Cu}} \right)} \left(\frac{1 \text{ mol MeOH}}{32,04 \text{ g MeOH}} \right) \left(\frac{63,546 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) = 41 \text{ h}^{-1}$$

Dla katalizatora B:

$$\frac{3,5 \frac{\text{g}_{\text{MeOH}}}{\text{g}_{\text{Cu}} \text{ h}}}{\left(\frac{2(0,7) \text{ mol Cu (powierzchnia)}}{4,0 \text{ mol Cu}} \right)} \left(\frac{1 \text{ mol MeOH}}{32,04 \text{ g MeOH}} \right) \left(\frac{63,546 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) = 20 \text{ h}^{-1}$$

Można też wyznaczyć wartość TOF bezpośrednio z danych w tabeli: (wydajność katalizatora)/(2 × (zużycie H₂ w etapie 3) × M_{MeOH})

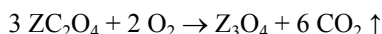
1.7. Prawidłowa jest odpowiedź a.

Zadanie 2. Nos elektroniczny

2.1. Utrata masy w wyniku ogrzewania do 140°C wynika z utraty H₂O. Liczba moli uwolnionego CO₂:

$$\frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 3,8 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 773} = 0,060 \text{ mol}$$

Ogólne równanie reakcji rozkładu:



Zatem

$$M(\text{Z}_3\text{O}_4) = 2,407 \text{ g}/0,010 \text{ mol} = 240,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Z}) = (240,7 - 64)/3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 58,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

W związku z tym półprzewodnikowy tlenek X to Co₃O₄, Aⁿ⁺ – Co²⁺, B^{m+} – Co³⁺.

Skład krystalicznego hydratu: 18k g/mol/(146,9+18k) g/mol = 0,197. Zatem k = 2.

2.2. Liczba luk tetraedrycznych na elementarną komórkę FCC wynosi 2 · 4 = 8.

Zgodnie ze wzorem AB₂O₄ na komórkę elementarną FCC przypada 1 kation A. Zatem (1/8) · 100% = 12,5%.

2.3. Fe₃O₄ oraz NiFe₂O₄

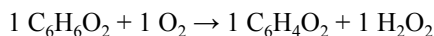
2.4. Na podstawie przewodności typu p Co₃O₄ i struktur elektronowych gazów, rezystancja czujnika zmniejszy się, gdy powierzchnia tlenku wejdzie w interakcję z akceptorem elektronów NO₂ i O₃ (Schemat a) i wzrostem w przypadku donorów elektronów H₂S oraz NH₃ (Schemat b).

2.5. E_a(III) > E_a(I) > E_a(II)

Zadanie 3. Tyrozynaza

3.1. Stechiometria wynikająca z danych: katechol:tlen:chinon – 1:1:1. Wzór sumaryczny katecholu to C₆H₆O₂,

a o-chinonu to C₆H₄O₂. Wynika z tego stechiometria reakcji powstawania nadtlenu wodoru:



3.2. Zarówno w pierwszych, jak i w drugich 20 minutach reakcji stężenie o-chinonu zwiększa się o 30 μmol dm⁻³. Tak więc szybkość początkowa wynosi:

$$r_0 = 30 \mu\text{mol dm}^{-3}/20 \text{ min} = 1,5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

3.3. W treści zadania stwierdzono, że szybkość jest niezależna od stężenia rozpuszczonego tlenu, zatem reakcja jest zerowego rzędu względem tlenu. Dane w tabeli pokazują, że szybkość początkowa dawka jest wprost proporcjonalna do stężenia katecholu, a zatem rząd reakcji względem tego substratu jest równy 1.

Równanie kinetyczne: $r = k_{\text{katechol}}[\text{katechol}]$

Stałą szybkości k_{katechol} można obliczyć z dowolnego punktu podanego w tabeli w treści zadania:

$$k_{\text{katechol}} = 7,5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}/10 \text{ mmol} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$3.4. r = \frac{k[S][E]}{K_M + [S]}$$

Szybkość oblicza się ze stężenia utworzonego DOPA: $r = [\text{DOPA}]/2,0 \text{ min}$.

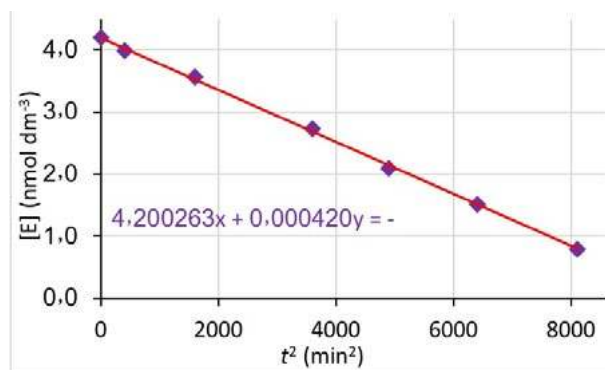
$$\text{Zatem: } \frac{[\text{DOPA}]}{2,0 \text{ min}} = \frac{k[S][E]}{K_M + [S]} \quad [E] = \frac{K_M + [S]}{k[S]} \frac{[\text{DOPA}]}{2,0 \text{ min}}$$

Dla $k = 250 \text{ min}^{-1}$, $K_M = 0,49 \text{ mmol dm}^{-3}$ oraz $[S] = 10,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ otrzymujemy $[E] = 0,0021[\text{DOPA}]$.

3.5. 1. $k_{\text{obs}} = (1/t^2)([E]_0 - [E])$

$$k_{\text{obs}} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}$$

2. Stężenia aktywnego enzymu można wykreślić jako funkcję kwadratu czasu:



3.6. $0,5[E]_0 = [E]_0 - k_{\text{obs}}t_{1/2}^2$

$$t_{\text{obs}}t_{1/2}^2 = 0,5[E]_0$$

$$\text{Zatem: } t_{1/2} = \sqrt{[E]_0 / 2k_{\text{obs}}} = 71 \text{ min.}$$

Również wartość pierwszego okresu półtrwania można bezpośrednio odczytać z danych, ponieważ stężenie dla 70 minut jest dokładnie równe połowie stężenia początkowego.

3.7. Pierwsze okresy półtrwania są odwrotnie proporcjonalne do stężenia katecholu:

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}} = \frac{1}{k_{\text{kat}} [\text{katechol}]_0},$$

z czego wynika $k_{\text{kat}} = 7,1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Zmiana stężenia enzymu w czasie dana jest zależnością:

$$[E]_t = [E]_0 - \frac{[E]_0}{2} (k_{\text{kat}} [\text{katechol}]_0)^2 t^2$$

Szybkość inaktywacji enzymu wyraża się wzorem:

$$r_{\text{inakt}}(t) = -[E]_0 (k_{\text{kat}} [\text{katechol}]_0)^2 t$$

Jedną z metod jej obliczenia opiera się na definicji szybkości reakcji jako zmiany stężenia podzielonej przez zmianę czasu:

$$\begin{aligned} r_{\text{inakt}} \left(\frac{t_1 + t_2}{2} \right) &= - \frac{[E]_{t_2} - [E]_{t_1}}{t_2 - t_1} \\ &= - \frac{[E]_0}{2} (k_{\text{kat}} [\text{katechol}]_0)^2 \frac{t_1^2 - t_2^2}{t_2 - t_1} \\ &= \frac{[E]_0}{2} (k_{\text{kat}} [\text{katechol}]_0)^2 (t_1 + t_2) \end{aligned}$$

Podstawiając $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$ otrzymujemy r_{inakt} w funkcji czasu t .

Nie może to być jednak równanie kinetyczne, ponieważ zawiera w jawnej postaci czas. Jednak z niezależnych eksperymentów wynika, że katechol reaguje z obecnym tlenem z wytworzeniem *o*-chinonu. Ze względu na to, że początkowe stężenie enzymu jest znacznie mniejsze niż stężenie katecholu, to ostatnie można uznać za stałe w granicach ramach czasowych eksperymentu ($[\text{katechol}] = [\text{katechol}]_0$ dla dowolnego czasu). Jeśli jest to prawidłowe założenie, czasową zależność tworzenia *o*-chinonu można opisać liniową zależnością:

$$[\text{o-chinon}] = k_{\text{katechol}} [\text{katechol}]_0 t.$$

Z kolei, ze względu na to, że pierwsze okresy półtrwania są odwrotnie proporcjonalne do stężenia katecholu, równanie kinetyczne może być zapisane w postaci zawierającej stężenie zarówno katecholu, jak i *o*-chinonu bez jawnego pojawiania się w tej zależności czasu:

$$\begin{aligned} r_{\text{inakt}} &= [E]_0 \frac{(k_{\text{kat}})^2}{k_{\text{katechol}}} [\text{katechol}] [\text{o-chinon}] \\ &= k_{2\text{nd}} [\text{katechol}] [\text{o-chinon}] \end{aligned}$$

3.8. Prawidłowa odpowiedź: B

Zadanie 4. Potas

4.1. $\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$ (katoda)

$4 \text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (anoda)

4.2. $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{C} = 2 \text{K} + 3 \text{CO}$

4.3. Rozwiązanie 1. Można sądzić, że drugi stopień dysocjacji w tak kwasowym środowisku jest pomijalny.

$$K_{a1} = 10^{-0,8} = [\text{H}^+][\text{HA}^-]/[\text{H}_2\text{A}] = [\text{H}^+] 5/95;$$

$$[\text{H}^+] = 10^{0,5}, \text{pH} = -0,5$$

Dla takiej wartości pH, równowaga drugiego stopnia dysocjacji jest w istocie niemal całkowicie przesunięta w lewo.

Rozwiązanie 2. Bez pomijania drugiego stopnia dysocjacji otrzymujemy zależność:

$$\frac{100}{95} = \frac{c}{[\text{H}_2\text{A}]} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2},$$

czyli równanie kwadratowe, którego rozwiązaniem jest $[\text{H}^+] = 10^{0,5}$, czyli $\text{pH} = -0,5$.

4.4. Stała hydrolizy anionów jest tak niska (11,8), że należy wziąć pod uwagę autodysocjację wody. Również tylko pierwszy etap hydrolizy jest istotny.

Równania:

$$1. K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$2. K_{a2} = 10^{-2,2} = [\text{H}^+][\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-]$$

$$3. [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$4. [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2 [\text{A}^{2-}]$$

Z równania 2. wynika zależność:

$$\frac{c}{[\text{A}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2},$$

którego wartość wynosi 1 dla pH między 6 i 8.

Z równań 3. i 4. (oraz relacji $[\text{K}^+] = 2c$) wynika:

$$2 ([\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]) + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2 [\text{A}^{2-}],$$

a zatem

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

Podstawienie wszystkich stałych równowagi, z pominięciem w pełni protonowanej formy kwasu w sumie, prowadzi do:

$$K_w/(c/K_{a2} + 1) = [\text{H}^+]^2$$

Rozwiązując te równania otrzymuje się $\text{pH} = 7,21$.

4.5. Seria masowa charakteryzuje się różnicami 28 jednostek, co w układzie C, O i K może oznaczać tylko CO . Pochodne metylowe to prawdopodobnie ester oksokwasu.

Na podstawie wartości mas:

$$114,10 - (\text{CH}_3)_2(\text{CO})_3$$

$$142,11 - (\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$$

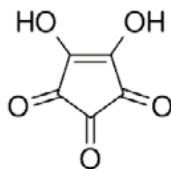
$$170,12 - (\text{CH}_3)_2(\text{CO})_5$$

$$198,13 - (\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6$$

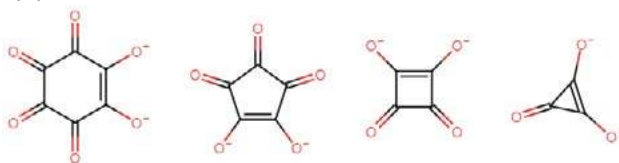
Aniony mają zatem skład $[(\text{CO})_n]^{2-}$. Sól Gmelina na wzór:

$$\text{K}_2(\text{CO})_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$$

4.6. Cykliczne i wysoce symetryczne są aniony oksokarbo-
nowe. Protonowaniu ulegają sąsiednie atomy tlenu.



4.7.



Zadanie 5. Nieznane związki

5.1. [1]: $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Niebieski osad i miareczkowanie jodometryczne sugerują obecność miedzi(II), więc reakcja wytrącania jest następująca:

[2]: $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI} + \text{I}_2$

5.2. W pierwszym miareczkowaniu miedzi(II) wytrąca jod i jodek miedzi(I) w środowisku kwaśnym, ale po dodaniu cytrynianu równowaga $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI} + \text{I}_2$ jest przesunięta w lewo, ponieważ cytrynian tworzy kompleks z jonami miedzi(II). W drugim miareczkowaniu kompleks z cytrynianem rozkłada się, więc ilość jodu równoważna miedzi tworzy się ponownie. Tak więc obecna jest inna substancja utleniająca, która utworzy 10 razy więcej jodu. W pierwszym miareczkowaniu oznaczany jest ten utleniacz, w drugim - Cu(II).

W 100 mg **A** znajduje się $2,705 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ($17,19 \text{ mg}$) Cu^{2+} . W wyniku rozkładu 100 mg **A** powstaje $100 \text{ mg} \cdot 0,859 \cdot (2,97/3,97) = 64,26 \text{ mg}$ **G**, który zawiera $17,19 \text{ mg}$ miedzi, $64,26 \text{ mg} \cdot 0,270 = 17,35 \text{ mg}$ O i trzeci pierwiastek. $n(\text{Cu}) : n(\text{O}) = 1 : 4$

Nieznany pierwiastek będzie miał rozsądną masę atomową, jeśli $n(\text{X})=2n(\text{Cu})$. Wtedy $M(\text{X}) = 54,94 \text{ g mol}^{-1}$ i jest to mangan. Związek **G** to CuMn_2O_4 . Potwierdza to 10-elektronowe utlenianie $[2 \text{MnO}_4^-]$, a zatem jest to $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2$.

Z 10-elektronowego utleniania wynikać może, iż **A** zawiera MnO_4^- .

W 100 mg **A** znajduje się $2,705 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Cu^{2+} i $2 \cdot 2,705 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ MnO_4^- , co oznacza całkowitą masę $81,54 \text{ mg}$. Masa **A** zawierająca 1 mol Cu^{2+} wynosi $369,7 \text{ g A}$.

$369,7 \text{ g A}$ zawiera $301,4 \text{ g}$ miedzi i nadmanganian. Różnica wynosi $68,3 \text{ g}$, co odpowiada 4 molom NH_3 (jest to zgodne z gazem powstającym w procesie termicznego rozkładu i reakcji z kwasem.)

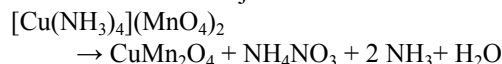
Wzór **A** to: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$.

Podczas rozkładu termicznego nadmanganian jest redukowany do Mn(III) w **G**, co wymaga 8 elektronów. Tak więc 1 NH_3 jest utleniany do azotan, a więc **produkt**

rozkładu F to NH_4NO_3 . Przemawia za tym również to, że począwszy od 1 mola **A**, masa wytworzonego **F** wynosi: $369,7 \text{ g} \cdot 0,859 \cdot (1,00/3,97) = 80,0 \text{ g}$.

$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{MnO}_4^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CuMn}_2\text{O}_4 + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.
Pozostałe 2 NH_3 opuszcza układ z z wodą. Ubytek masy daje ten sam wynik: z 1 mola ($369,5 \text{ g}$) początkowej substancji **A** tracona jest **dwuskładnikowa mieszanina gazów**. Mogą to być 2 mole NH_3 i 1 mol H_2O .

Pełne równanie reakcji:



(Jest to pierwsza znana sól nadmanganianowa, która rozkłada się bez uwalniania tlenu.)

Materiałami wyjściowymi są: sól tetraaminamiedzi i nadmanganian. Jeśli wydajność wynosi 100%, to tworzy się $3,75 \text{ g}$ ($0,01 \text{ mol}$) **A**, zawierające $0,01 \text{ mola}$ ($0,635 \text{ g}$) Cu^{2+} , tj. $1,32 \text{ g}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, oraz $0,02 \text{ mola}$ ($2,38 \text{ g}$) MnO_4^- . Przypuśćmy, że **C** jest solą nadmanganianową, $0,82 \text{ g}$ to masa kationu, co jest zgodne z potasem. **C** to KMnO_4 .

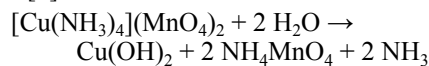
W **B** zawartych jest $1,18 \text{ g}$ innego składnika, co dobrze zgadza się z $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

W wodnym roztworze $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ protoliza amoniaku powoduje powstawanie $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Tak więc w roztworze tworzy się sól amonowa. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{MnO}_4 + 2 \text{NH}_3$

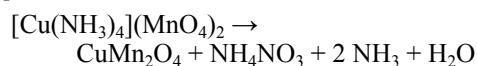
Nieznane związki to:

A: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	B: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
C: KMnO_4	D: $\text{Cu}(\text{OH})_2$
E: NH_4MnO_4	F: NH_4NO_3
G: CuMn_2O_4	

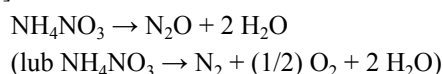
5.3. [3]:



[4]:

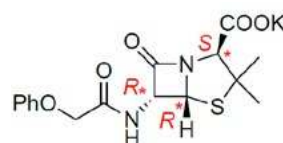


[5]:



Zadanie 6. Penicylina

6.1.



6.2. $2^3 = 8$

6.3. Odpowiedzi: 1 – f; 2 – d; 3 – a; 4 – e.

6.4.

A:	B:
C:	D:
E:	F:

6.5. Prawidłowa jest odpowiedź c.

6.6. Prawidłowa jest odpowiedź c.

Zadanie 7. Korporacja SABIC

7.1. (1) $r_1 = k_1[Z][=]^p$

(2) $r_2 = k_2[X]$

(3) $r_3 = k_3[Y]$

7.2. $Z \rightarrow L_n M + R - CH_2 - CH = CH_2$
 $r_t = k_t [Z]$

7.3. Produkt końcowy – alken jest wytwarzany na etapie terminacji. W każdym cyklu Z może uczestniczyć bądź w etapie propagacji łańcucha (1), bądź w etapie jego terminacji (t).

Prawdopodobieństwo, że cząsteczka produktu powstanie z Z, jest stosunkiem szybkości terminacji do sumy szybkości etapu propagacji (1) i etapu terminacji (t):

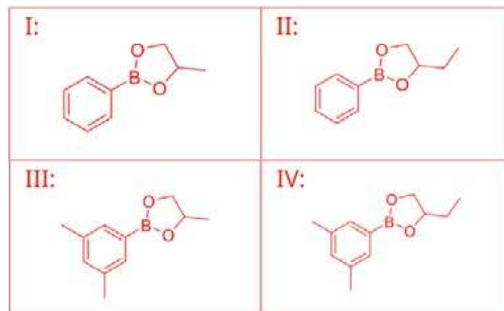
$$p = \frac{k_t [Z]}{k_t [Z] + k_1 [Z][=]^p} = \frac{k_t}{k_t + k_1 [=]^p}$$

Aby uzyskać rozkład Flory'ego dla mechanizmu reakcji, prawdopodobieństwo to musi być niezależne od stężeń. Wymaga to $p = 0$, a więc zerowego rzędu w etapie rozwijania łańcucha (1) względem wolnego etenu. Jeśli ma to miejsce, parametr Flory'ego α jest tożsamy z prawdopodobieństwem propagacji: $\alpha = \frac{k_1}{k_t + k_1}$.

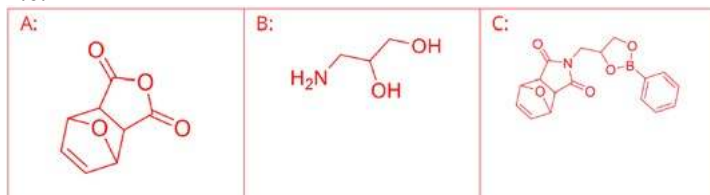
7.4.



7.5.



7.6.



7.7. Prawidłowa odpowiedź: a

7.8. Na podstawie współczynnika absorpcji dla danego drgającego wiązania można użyć prawa Lamberta-Beera do obliczenia stężenia, w następujący sposób:

$$X_g = \frac{n_{\text{szczipiony}}}{n_{\text{etylen}}} = \frac{\frac{A_{1710}}{\epsilon_{1710}}}{0,5 \cdot \frac{A_{1470}}{\epsilon_{1470}}} = 0,0078$$

7.9. Na podstawie współczynnika absorpcji dla danego drgającego wiązania można użyć prawa Lamberta-Beera do obliczenia stężenia, w następujący sposób. Z widm IR można wywnioskować, że liczba wszystkich form kwasu boronowego spełnia następującą proporcję:

$$n_{\text{boron}} \sim \frac{A_{1600}}{\epsilon_{1600}} + 2 \frac{A_{1520}}{\epsilon_{1520}}$$

Liczba grup maleimidowych:

$$n_{\text{maleimid}} = n_{\text{szczipiony}} \sim \frac{A_{1710}}{\epsilon_{1710}}$$

Zatem liczba dwufunkcyjnych czynników łączących za pomocą tylko 1 grupy:

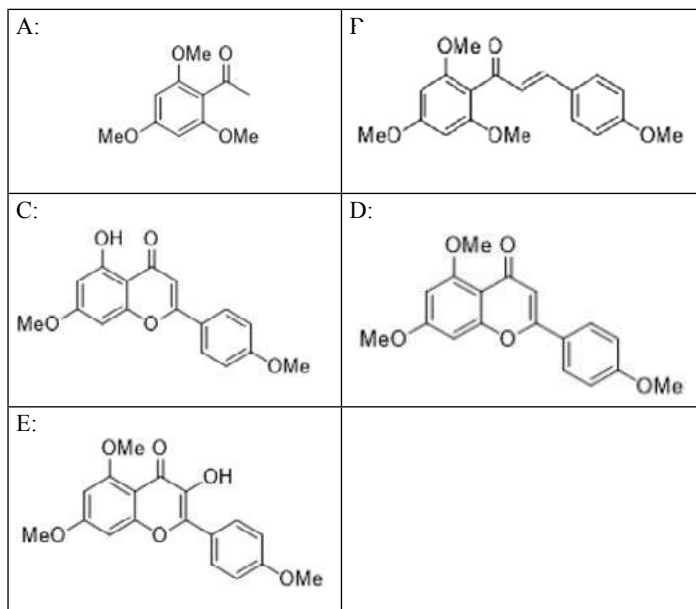
$$n_{\text{bif,nc}} = n_{\text{boron}} - n_{\text{maleimid}}$$

Niesieciujące grupy łączące są monofunkcyjnymi środkami do łączenia, a dwufunkcyjne grupy łączące dokonują tego poprzez 1 grupę. Ich stosunek wynosi:

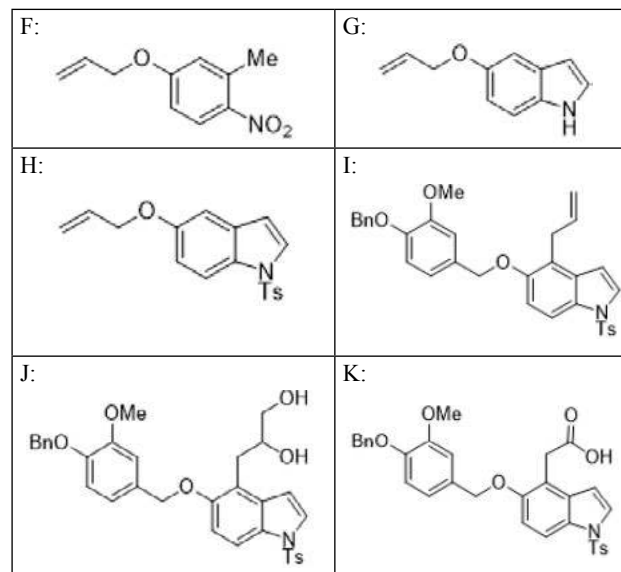
$$p_{\text{nc}} = \frac{n_{\text{mono}} + n_{\text{bif,nc}}}{n_{\text{szczipiony}}} = \frac{\frac{A_{1600}}{\epsilon_{1600}} + \frac{A_{1600}}{\epsilon_{1600}} + 2 \cdot \frac{A_{1520}}{\epsilon_{1520}} - \frac{A_{1710}}{\epsilon_{1710}}}{\frac{A_{1710}}{\epsilon_{1710}}} = \frac{2 \cdot \frac{0,022}{0,28} + 2 \cdot \frac{0,042}{0,68} - \frac{0,451}{2,67}}{\frac{0,451}{2,67}} = 0,66$$

Zadanie 8. Krokosz barwierski

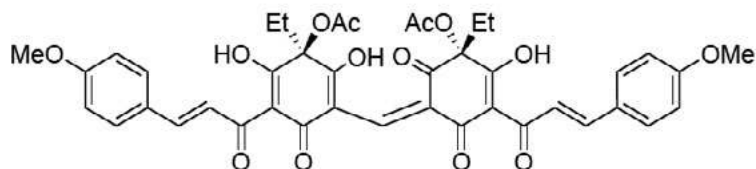
8.1.



8.2.



8.3.

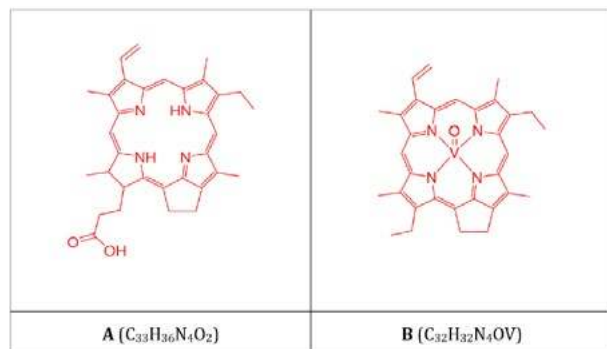


Zadanie 9. Kompleksy porfiryne

9.1.

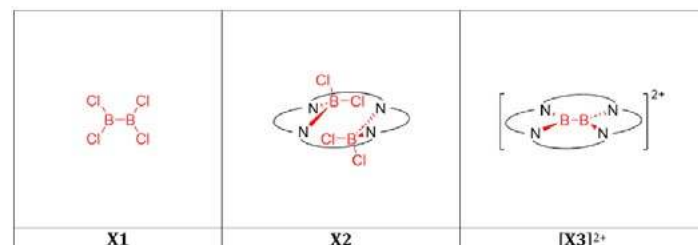
a	b	c	d	e
$C_{32}H_{34}N_4$	$C_{35}H_{74}N_4O_5$	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	$C_{35}H_{36}N_4O_5$
V	I	III	IV	II

9.2.



9.3. Stopień utlenienia IV

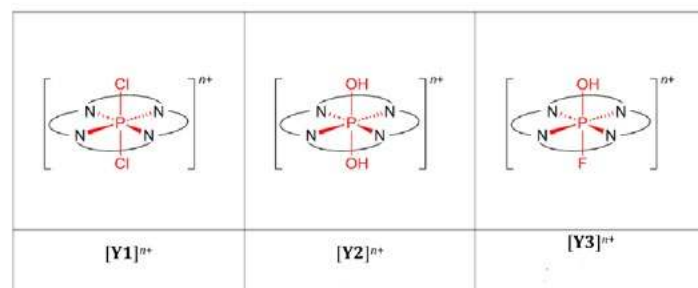
9.4.



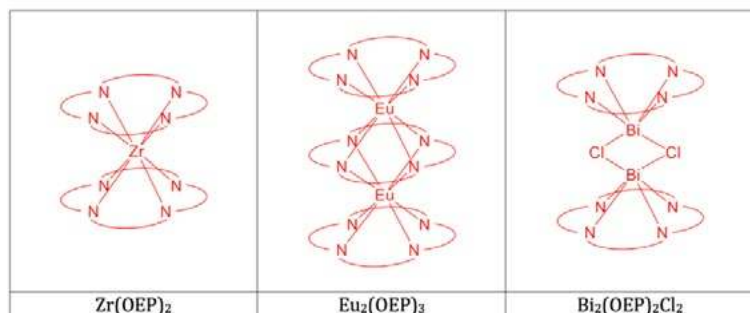
9.5.

- a) $n + = 1 +$
b) $N(\sigma) = 5$

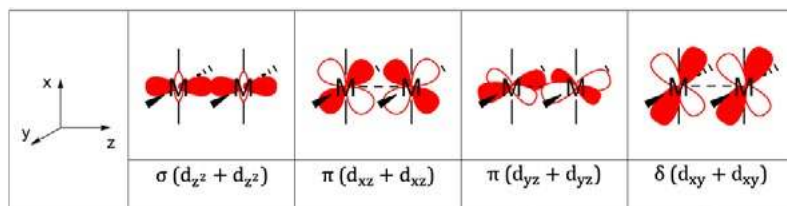
9.6.



9.7.



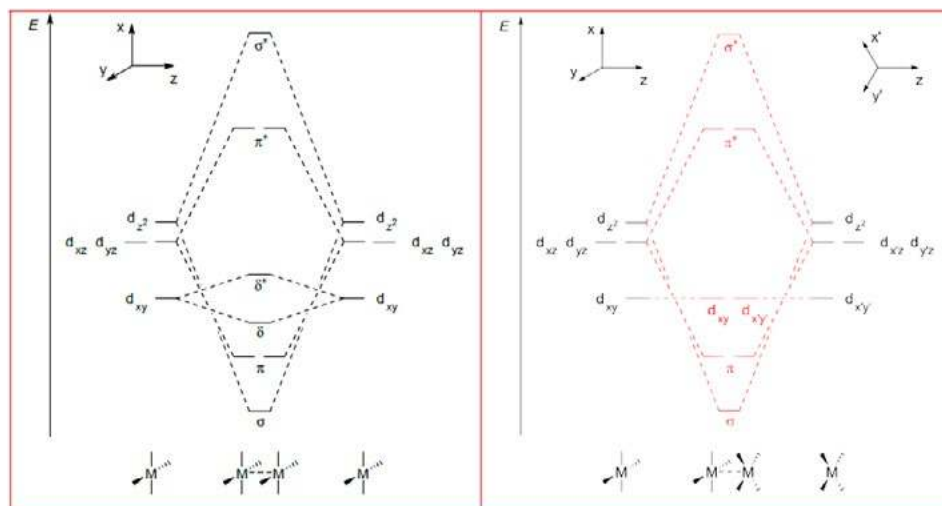
9.8.



9.9.

[Mo(OEP)] ₂	[Ir(OEP)] ₂	[Re(OEP)] ₂ ⁺
4	1	3.5

9.10.



Prawidłowe odpowiedzi:

σ/σ^* : b (bez zmiany)

π/π^* : b (bez zmiany)

δ/δ^* : d (maleje do zera,

tzn. d_{xy} i $d_{x'y'}$ są niewiążące)

Prof. dr hab. Marek Orlik

Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik

Dr hab. Piotr Kwiatkowski

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz.

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Jon wodorkowy w dydaktyce chemii
- Chemia irydu i jego związków
- O zadaniach maturalnych z chemii
- Zadania z 57. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Chemia w programie DIPLOMA Matury Międzynarodowej

Foto – Adobe Stock

Katarzyna Czapla, Michał Kwiatkowski

1. Wstęp

Organizacja Matury Międzynarodowej (*International Baccalaureate*, IB) została założona w 1968 roku w Szwajcarii. Od tego czasu zyskała status prestiżowego programu edukacyjnego, dostępnego obecnie w ponad 150 krajach. W maju 2024 roku do egzaminów IB przystąpiło ponad 190 000 uczniów z całego świata.

Program IB obejmuje trzy etapy nauczania: *Primary Years Programme* (PYP), *Middle Years Programme* (MYP) oraz *Diploma Programme* (DP). Każdy z nich odpowiada innemu poziomowi edukacyjnemu, dostosowanemu do wieku uczniów. Ostatni z programów – DP – stanowi zwieńczenie nauki w systemie IB odpowiadającym etapowi edukacyjnemu szkoły ponadpodstawowej i kończy się zewnętrznymi egzaminami z każdego realizowanego przedmiotu.

Dyplom IB otwiera drogę na wiele renomowanych uczelni wyższych. Jego popularność, także w Polsce, wynika z unikatowego podejścia do ucznia, holistycznej wizji nauczania oraz jasno określonych i osiągalnych wymagań. W Polsce program IB również cieszy się rosnącym zainteresowaniem – do 2025 roku włącznie działa 71 autoryzowanych szkół IB, z czego 36 to szkoły publiczne. Program ten umożliwia uczniom zdobycie doświadczenia w pracy w stylu akademickim, a dzięki międzynarodowej rozpoznawalności dyplomu – także udział w procesie rekrutacyjnym na zagraniczne uczelnie. Również polskie szkoły wyższe honorują dyplom IB, oferując kandydatom korzystne przeliczniki punktowe.

Chemia jako przedmiot realizowana jest w systemie IB na dwóch etapach. W programie MYP opiera się na polskiej

podstawie programowej, lecz metodyka nauczania dostosowana jest do standardów IB. W programie DP natomiast wymagania są już ściśle określone przez wewnętrzną dokumentację organizacji. Nauka chemii w ramach DP trwa dwa lata i odbywa się w wymiarze 4 godzin tygodniowo na poziomie standardowym (*Standard Level* – SL) lub 6 godzin tygodniowo na poziomie rozszerzonym (*Higher Level* – HL). Szczegółowe wymagania dla obu poziomów są jasno sprecyzowane i dostępne dla szkół kandydujących oraz autoryzowanych.

Wraz ze wzrostem popularności programu IB, również w odniesieniu do przedmiotu chemii, coraz częściej pojawia się pytanie: która matura jest trudniejsza – polska czy międzynarodowa? Odpowiedź na to pytanie nie jest prosta ani jednoznaczna. Zarówno uczniowie, jak i nauczyciele wyrażają swoje własne opinie na podstawie codziennej praktyki edukacyjnej. Rzetelne porównanie obu systemów w zakresie nauczania chemii nie powinno sprowadzać się jedynie do zestawienia wymagań programowych, gdyż te, zgodnie z logiką systemu krajowego i IB, mają prawo się różnić – różnice te są naturalne i dopuszczalne. I rzeczywiście, różnice te istnieją, co zostanie omówione w dalszej części artykułu.

Kluczowe jednak wydaje się porównanie zakresu i rodzaju umiejętności, jakie są weryfikowane na egzaminie. Celem niniejszego artykułu jest przybliżenie Czytelnikom standardów nauczania chemii w systemie IB oraz pomoc w wyrobieniu sobie świadomej, opartej na faktach opinii na temat jego charakteru i poziomu trudności – zwłaszcza w kontekście porównania z polskim egzaminem maturalnym z chemii.

2. Porównanie podstaw programowych

Programy nauczania chemii w systemie Matury Międzynarodowej oraz w polskiej podstawie programowej

różnią się zarówno zakresem materiału, jak i podejściem do jego prezentacji. Oba systemy mają za zadanie kształcić uczniów w zakresie wiedzy chemicznej i przygotować ich do egzaminów końcowych, lecz czynią to w odmienny sposób. Choć zakresy tematyczne pokrywają się w wielu obszarach, rozbieżności dotyczą głębokości omawiania treści, kolejności ich prezentacji, podejścia metodycznego oraz nacisku na różne kompetencje ucznia. W programie IB treści nauczania podzielone są na działy tematyczne, jednak nauczyciel ma dużą swobodę w ich realizacji – sylabus nie narzuca sztywnej kolejności, lecz sugeruje logiczny porządek wynikający z progresu wiedzy uczniów. Dzięki temu nauczyciel może dostosować tok nauczania do poziomu i zainteresowań uczniów, integrując treści międzdziałowe i wspierając rozwój umiejętności analitycznych. W polskiej podstawie programowej również występuje struktura modułowa, jednak w praktyce nauczyciele częściej trzymają się linearnie narzuconej kolejności, co wynika m.in. z formy egzaminu maturalnego oraz schematów podręcznikowych.

Jednym z kluczowych przykładów różnic programowych jest podejście do chemii organicznej. W polskiej szkole średniej dział ten jest bardzo rozbudowany i rozłożony na dwa lata nauki. Uczniowie poznają szczegółową systematykę związków organicznych, liczne reakcje charakterystyczne, ich mechanizmy oraz właściwości fizyczne i chemiczne. Wymaga się od nich rozległej wiedzy faktograficznej, w tym znajomości wielu reakcji związków z różnych grup funkcyjnych. W przeciwieństwie do tego, program IB przeznaczony na chemię organiczną około 30 godzin lekcyjnych, koncentrując się na podstawowych grupach funkcyjnych, ich nomenklaturze oraz kilku reprezentatywnych reakcjach chemicznych. Szczególny nacisk położony jest na zrozumienie mechanizmów reakcji – takich jak substytucja nukleofilowa S_N1 i S_N2 , addycja elektrofilowa oraz substytucja elektrofilowa w pierścieniu aromatycznym. Omawianie tych mechanizmów odbywa się z dużą precyzją, ze szczególnym uwzględnieniem reguł notacyjnych, warunków reakcji oraz charakterystyki reagentów w kontekście teorii kwasowo-zasadowych Brønsteda i Lewisa.

Elementem wyróżniającym program IB jest również wprowadzenie uczniów do nowoczesnych technik analitycznych, takich jak spektrometria masowa oraz spektroskopia UV, IR i ^1H NMR. Choć omawiane są na poziomie podstawowym, techniki te pozwalają uczniom zrozumieć, jak współczesna chemia wykorzystywana jest w badaniach naukowych, medycynie, kryminalistyce czy analizie środowiskowej. Praktyczne zastosowania tej wiedzy są podkreślane poprzez zadania problemowe, które wymagają od uczniów integracji wiedzy z różnych działów.

Z kolei w dziale kinetyki chemicznej program IB przewiduje znacznie bardziej rozbudowaną analizę niż polska podstawa programowa. Obejmuje on m.in. interpretację rozkładu energii cząsteczek w układzie (krzywa Maxwella-Boltzmanna), graficzne metody wyznaczania energii aktywacji, analizę zależności stężeniowych i wyprowadzanie równań kinetycznych. Uczniowie uczą się, jak okre-

ślić rząd reakcji eksperymentalnie oraz jak interpretować wyniki w kontekście teorii zderzeń i stanu przejściowego. Wiedza teoretyczna wykorzystywana jest w eksperymentach laboratoryjnych, co czyni naukę bardziej angażującą i praktyczną. W polskim programie treści te są często omawiane bardziej ogólnikowo i zredukowane do podstawowych definicji i obliczeń.

Program IB przywiązuje również dużą wagę do rozumienia procesów energetycznych zachodzących w reakcjach chemicznych. W dziale termodynamiki uczniowie analizują różne typy entalpii – reakcji, tworzenia, spalania – oraz uczą się, jak stosować prawo Hessa. Poznają także cykl Borna-Habera do obliczania energii sieci krystalicznej i zgłębiają pojęcia entropii i entalpii swobodnej Gibbsa. Dzięki temu uczniowie zyskują całościowe spojrzenie na zasady rządzące spontanicznością reakcji chemicznych oraz ich równowagą energetyczną. W polskim systemie te treści są często omawiane fragmentarycznie, a zagadnienia entropii i entalpia swobodna Gibbsa pojawiają się sporadycznie na poziomie rozszerzonym.

W chemii nieorganicznej programy również wykazują wyraźne różnice. Polska podstawa programowa zakłada szczegółowe omawianie niemal wszystkich grup układu okresowego pierwiastków, ich właściwości chemicznych i reakcji charakterystycznych. Podejście to ma charakter encyklopedyczny i koncentruje się na klasycznej systematyce związków. W programie IB podejście jest bardziej selektywne – analizowane są głównie grupy 1 i 17 oraz pierwiastki 4. okresu. Uczniowie uczą się o trendach w właściwościach fizycznych i chemicznych, strukturze atomowej i jonowej, a także o tworzeniu związków kompleksowych. Szczególny nacisk kładziony jest na zastosowanie teorii pola krystalicznego do wyjaśnienia barw kompleksów, ich właściwości magnetycznych oraz znaczenia jako katalizatorów. W efekcie uczniowie uczą się myśleć kategoriami strukturalno-elektronowymi, a nie tylko reakcyjnymi.

Różnice między programem IB a polską podstawą programową mają istotne konsekwencje dydaktyczne. Program IB rozwija kompetencje myślenia przyczynowo-skutkowego, pracy badawczej, krytycznej analizy i rozwiązywania problemów. Promuje aktywną postawę ucznia, pracę projektową i umiejętność argumentacji naukowej. Polskie podejście, choć solidne pod względem zakresu treści, kładzie większy nacisk na odtwórcze przyswajanie wiedzy i rozwiązywanie typowych zadań egzaminacyjnych. Z tego powodu uczniowie mogą być mniej przygotowani do analitycznego myślenia i samodzielnego projektowania eksperymentów, które są niezbędne na dalszym etapie edukacji, zwłaszcza w środowisku międzynarodowym.

3. Forma egzaminu

Na końcową ocenę z chemii w programie IB składają się trzy główne komponenty: szczegółowe sprawozdanie z przeprowadzonego doświadczenia pomiarowego, tzw. *Internal Assessment* (IA), oraz dwie części egzaminu piśmennego przeprowadzane w oddzielnych terminach – *pa-*

per 1 i paper 2. Aby w pełni zrozumieć sens niektórych zadań zawartych w arkuszach egzaminacyjnych, zwłaszcza w paper 1 i paper 2, niezbędne jest dobre opanowanie umiejętności praktycznych, których kulminacją jest właśnie IA. Zajęcia laboratoryjne stanowią integralną część nauczania chemii w programie IB.

W polskim systemie edukacji słowo „doświadczenie chemiczne” często kojarzy się z pokazami prowadzonymi przez nauczyciela – niestety, samodzielna praca uczniów w laboratorium nadal nie jest powszechną praktyką. Jeśli już się pojawia, ogranicza się zwykle do krótkich eksperymentów ukazujących podstawowe właściwości substancji, takich jak pozytywne wyniki prób charakterystycznych czy obserwacja efektów reakcji chemicznych. Tego typu doświadczenia są również obecne w IB, jednak główny nacisk kładzie się tu na poszukiwanie zależności ilościowych za pomocą pomiarów.

Wśród najczęściej wykonywanych eksperymentów dominują: miareczkowania (w tym miareczkowanie wsteczne, alkacymetryczne i redoksymetryczne), pomiary temperatury, ciśnienia, absorbancji oraz masy. Sprawozdanie końcowe z takiego doświadczenia musi zawierać kluczowe elementy: planowanie eksperymentu zgodnie z zasadami spójności, powtarzalności i bezpieczeństwa, analizę wyników jakościowych i ilościowych, formułowanie wniosków oraz szczegółową ewaluację. Analiza danych obejmuje m.in. właściwe zaprezentowanie wyników z uwzględnieniem dokładności użytej aparatury i szkła laboratoryjnego, obliczenia wartości średnich, propagację niepewności pomiarowych, przygotowanie i analizę wykresów ilustrujących badane zależności. Są to kompetencje nieuwzględnione w polskiej podstawie programowej, podczas gdy w IB stanowią one element fundamentalny. Wnioski powinny zawierać naukową interpretację uzyskanych wyników, najlepiej odniesioną do dostępnej literatury fachowej.

Część ewaluacyjna obejmuje analizę mocnych i słabych stron eksperymentu, wyraźne rozróżnienie błędów systematycznych i losowych oraz ich wpływu na dokładność i precyzję wyników, ocenę zastosowanej metody i propozycje jej ewentualnej modyfikacji bądź rozszerzenia. Wymagania dotyczące IA są jednakowe dla uczniów realizujących program na poziomie standardowym (SL) i rozszerzonym (HL). Po omówieniu podstawowych założeń programowych oraz wymagań praktycznych, zasadne staje się przejście do szczegółowej analizy egzaminów pisemnych.

Część A arkusza 1 składa się z pytań zamkniętych jednokrotnego wyboru (A–D). W przeciwieństwie do egzaminu maturalnego w polskim systemie, nie występują tutaj zadania typu „prawda/fałsz”, podkreślanie fragmentów tekstu w kilku zdaniach ani uzupełnianie tabel, co bywa szczególnie wymagające, gdyż maturzysta często nie wie, ile odpowiedzi należy wpisać. W polskiej maturze, aby uzyskać punkt za zadanie zamknięte, zazwyczaj trzeba bezbłędnie wskazać więcej niż jedną poprawną informację.

W IB większość pytań zamkniętych nagradza się punktem za trafny wybór jednej odpowiedzi. Należy jednak zaznaczyć, że w arkuszu pojawiają się także pytania bar-



dziej złożone, wymagające analizy danych, zastosowania wzorów lub interpretacji informacji w określonym kontekście, choć nadal odnoszące się do jednego, spójnego zagadnienia. Duża liczba zadań (30 na poziomie SL oraz 40 na poziomie HL) pozwala na rzetelne sprawdzenie wiedzy ucznia w różnych obszarach chemii i zapewnia bardziej zrównoważoną ocenę jego kompetencji.

Sekcja 1B zawiera pytania otwarte, najczęściej odnoszące się do analizy danych podanych w treści zadania lub wyników liczbowych uzyskanych w doświadczeniu. Zadania te wymagają interpretacji informacji przedstawionych w formie tabel, wykresów czy opisu eksperymentu. Zarówno sekcja 1A, jak i 1B mają podobną wagę punktową, co świadczy o równym znaczeniu obu typów zadań w ocenie poziomu wiedzy uczniów. Arkusz 2 (Paper 2) zawiera wyłącznie zadania otwarte, zróżnicowane pod względem poziomu trudności i stopnia rozbudowania. Wśród nich znajdują się zarówno pytania wymagające krótkich, konkretnych odpowiedzi, jak i bardziej złożone polecenia, obejmujące kilka etapów rozumowania. Typowe jest tu konstruowanie zestawu zadań wokół wspólnego kontekstu wprowadzającego, który następnie rozwijany jest w pytaniach odnoszących się do różnych zagadnień tematycznych.

Struktura poleceń w dużej mierze przypomina tę znaną z polskiej matury – uczniowie spotykają się z komendami takimi jak: *uzasadnij*, *wskaż*, *ocen*, *oblicz*. W arkuszu obecne są również zadania rachunkowe, stanowiące ważny komponent egzaminu. Mimo że w programie IB duży nacisk kładzie się na praktykę i samodzielne doświadczenia laboratoryjne, nie pojawiają się tu zadania zawierające zdjęcia przedstawiające objawy reakcji chemicznych, które należałoby zinterpretować – co jest częstym elementem arkuszy maturalnych w polskim systemie.

Kluczową różnicą w porównaniu z egzaminem maturalnym w Polsce pozostaje jednak sposób oceniania: każdy podpunkt zadania rozpatrywany jest niezależnie. Błąd popełniony w jednej części nie wpływa na punktację pozostałych, a w przypadku pomyłek rachunkowych – o ile

uczeń stosuje właściwą metodę – jego rozumowanie może zostać ocenione pozytywnie mimo błędnego wyniku końcowego. Taka konstrukcja egzaminu oraz system punktacji premiuje umiejętność logicznego myślenia, konsekwencji w rozwiązywaniu problemów oraz poprawne stosowanie metod chemicznych. Stanowi to jedną z istotnych różnic między podejściem Międzynarodowej Matury a modelem oceniania przyjętym w polskim systemie oświaty.

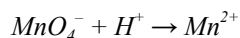
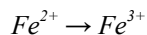
4. Przykładowe zadania

Arkusze egzaminacyjne Międzynarodowej Matury nie są ogólnodostępne, w przeciwieństwie do arkuszy polskiej matury opublikowanych przez CKE. Dostęp do nich mają wyłącznie nauczyciele autoryzowanych szkół IB. Choć niektóre materiały można znaleźć w Internecie, nie zawsze pochodzą one z oficjalnych, zatwierdzonych źródeł. Dlatego poniżej przedstawiamy przykładowe zadania opracowane na podstawie naszej najlepszej wiedzy i doświadczenia, inspirowane strukturą egzaminu IB. Część z zamieszczonych zadań oparta jest na arkuszach polskiej matury – co umożliwi czytelnikom bezpośrednie porównanie stylu i konstrukcji poleceń – inne mają charakter autorski, jednak wszystkie zostały przygotowane w sposób zbliżony do standardów programu międzynarodowego.

Szczególne różnice widoczne są w zadaniach rachunkowych. Polska matura to zadanie z treścią i polecenie, dające pewną dowolność w rozwiązywaniu. Nawet trudne zadanie oceniane jest jednak na 1-2 punkty. Połowiczne rozwiązanie rzadko daje możliwości uzyskania punktów. W maturze IB uczeń rozwiązuje zadanie w kilku krokach, z których każdy jest punktowany. Daje to zarówno możliwość pełnego rozwiązania, jak i zdobycia punktów, jeśli któryś z elementów jest dla ucznia zbyt trudny.

Przykładem może być poniższe zadanie sformułowane w sposób charakterystyczny dla polskiej matury:

Podczas miareczkowania próbki zawierającej jony żelaza(II) roztworem KMnO_4 zachodzą następujące reakcje utleniania i redukcji:



Na miareczkowanie próbki zawierającej jony żelaza(II) zużyto 10 cm^3 roztworu KMnO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz ilość gramów jonów żelaza w próbce. Wynik podaj do drugiego miejsca po przecinku.

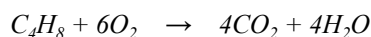
Gdyby zadanie to dotyczyło matury międzynarodowej pytania zostałyby prawdopodobnie sformułowane następująco:

- 1) Napisz sumaryczne równanie podanej reakcji. [1]
- 2) Oblicz liczbę moli manganianu(VII) potasu zawartego w próbce. [1]
- 3) Oblicz liczbę moli jonów żelaza użytego do doświadczenia. [1]
- 4) Oblicz ilość gramów jonów żelaza zawartej w próbce. [1]

Warto również zwrócić uwagę na zapisywanie ostatecznego wyniku. W programie matury międzynarodowej stosowane są reguły podawania wyników w odpowiedniej notacji z uwzględnieniem liczby miejsc po przecinku, lub cyfr znaczących, w zależności od rodzaju wykonanego działania. Nie ma więc potrzeby określania tego w zadaniu.

Warto podkreślić, że uczniowie programu IB mają do dyspozycji znacznie bardziej rozbudowane tablice chemiczne, zawierające m.in. liczne wzory oraz szczegółowe dane termodynamiczne. W zadaniach egzaminacyjnych wskazany jest numer tabeli, z której należy skorzystać, co ułatwia sprawne odnalezienie potrzebnych informacji. Poniżej zamieszczono przykład autorskiego zadania, opracowanego na wzór zadań maturalnych IB, którego rozwiązanie wymaga umiejętnego korzystania z tablic chemicznych wykorzystywanych w programie. Na potrzeby zadania przyjęto oznaczenia literowe zamiast numerów konkretnych sekcji w tablicach maturalnych.

Poniżej podano reakcję spalania butanu



- 1) Oblicz standardową entalpię reakcji na podstawie tabeli "X" (podana tabela zawiera wartości entalpii tworzenia). [3]
- 2) Oblicz standardową entalpię reakcji na podstawie tabeli "Y" (podana tabela zawiera wartości entalpii wiązań). [2]
- 3) Oblicz wartość entropii dla podanej reakcji korzystając z tabeli "Z". [2]
- 4) Oblicz wartość swobodnej energii Gibbsa dla danej reakcji w temperaturze 15°C korzystając ze wzoru "W" zawartego w tablicach. [2]

Arkusz 1A.

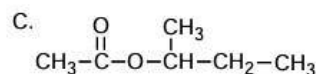
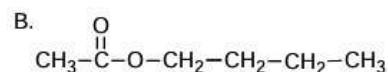
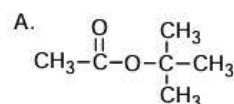
Zadanie 1. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 1.1)

Elektrony którego z wymienionych pierwiastków w stanie podstawowym zajmują osiem orbitali, przy czym sześć z nich jest całkowicie zapełnionych?

- | | |
|-----------|-----------|
| A. krzem | B. fosfor |
| C. german | D. arsen |

Zadanie 2. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 24)

Poniżej podano wzory trzech estrów.



Wskaż szereg, w którym estry podane są zgodnie ze wzrostem ich temperatur wrzenia.

A.	A - B - C
B.	A - C - B
C.	B - A - C
D.	C - B - A

Zadanie 3. (na podstawie CKE, maj 2017, zadanie 2)

Lit ma wyższą wartość pierwszej energii jonizacji niż sód, ponieważ:

- W jego atomie elektron walencyjny znajduje się bliżej jądra niż elektron walencyjny w atomie sodu.
- W jego atomie elektron walencyjny znajduje się dalej jądra niż elektron walencyjny w atomie sodu.
- Łatwiej oderwać elektron walencyjny atomu litu niż elektron walencyjny atomu sodu.
- Druga energia jonizacji litu jest niższa niż sodu.

Arkusz 1B

Zadanie 1. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 15)

Gaz LPG, stosowany do napędu samochodów, jest mieszaniną propanu i butanu. W zbiorniku z LPG panuje ciśnienie p , w którym ta mieszanina jest cieczą. W zależności od pory roku stosuje się dwa rodzaje LPG: zimowy i letni. Skład przykładowych ciekłych mieszanin LPG (w przeliczeniu na stosunek molowy) i odpowiadające im gęstości zestawiono w tabeli.

	Rodzaj mieszaniny	
	Zimowy LPG	Letni LPG
$n_{\text{butanu}} : n_{\text{propanu}}$	70 : 30	30 : 70
Gęstość, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($T = 273 \text{ K}$)	0,54	0,56

Wykonano doświadczenie. Próbkę $1,0 \text{ dm}^3$ letniego LPG przeprowadzono w stan gazowy i spalono.

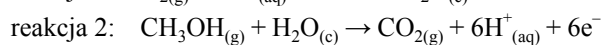
- Oblicz stosunek masowy propanu i butanu w ciekłej mieszaninie stanowiącej letni LPG. [1]
- Oblicz masę propanu i butanu znajdującego się w 1 dm^3 ciekłej mieszaniny letniego LPG. [1]

Standardowe entalpie spalania propanu i butanu wynoszą: $\Delta H^\circ_{\text{propan(g)}} = -2219 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ oraz $\Delta H^\circ_{\text{butan(g)}} = -2878 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Oblicz energię, która wydzieli się do otoczenia w wyniku całkowitego spalania $1,0 \text{ dm}^3$ letniego LPG. Wynik podaj w kilodżulach. [3]
- Wskaż, spalanie której z mieszanin LPG – letniej czy zimowej – o tej samej objętości, dostarcza więcej energii cieplnej. Uzasadnij odpowiedź. [2]
- Wskaż, spalanie której z mieszanin LPG – letniej czy zimowej – o tej samej objętości powoduje emisję większej objętości dwutlenku węgla do atmosfery. Uzasadnij odpowiedź. [2]

Zadanie 2. (na podstawie Informatora CKE, Formula 2023, zadanie 58)

W pracującym ogniwie paliwowym zasilanym bezpośrednio metanolem na elektrodach bieżą reakcje chemiczne:



- Napisz równanie sumaryczne zachodzącej reakcji. [1]
- Oblicz efekt cieplny sumarycznego procesu przebiegającego w opisanym ogniwie paliwowym w przeliczeniu na 1 mol metanolu. Zastosuj dane zawarte w tabeli "U" w tablicach maturalnych. [2]
- Podaj jedną zaletę i jedną wadę stosowania ogniwa paliwowego zamiast ogniwa litowo-jonowego. [2]



Arkusz 2

Zadanie 1. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie)

Jod tworzy wiele połączeń z tlenem np. tlenek jodu(V), który jest białym ciałem stałym. Jest stosowany do wykrywania i oznaczania zawartości tlenku węgla(II) w powietrzu.

a) Zapisz reakcję wykrywania tlenku węgla(II) w powietrzu za pomocą tlenku jodu(V), wiedząc, że jednym z produktów jest jod pierwiastkowy. [1]

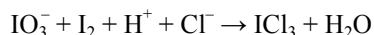
W jednym z tlenków jodu masa tlenu stanowi 20,14 % masy tego tlenku.

b) Ustal wzór empiryczny opisanego tlenku jodu. [2]

W odpowiednich warunkach fluorowce mogą ze sobą reagować i tworzyć tzw. związki międzyhalogenowe. Przykładem takiego związku jest trichlorek jodu o wzorze ICl_3 .

c) Narysuj wzór elektronowy cząsteczki trichloru jodu ICl_3 . Podaj kształt cząsteczki oraz geometrię par elektronowych. [2]

Trichlorek jodu został po raz pierwszy otrzymany w reakcji, której schemat przedstawiono poniżej:

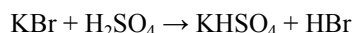


d) Zapisz pełną konfigurację elektronową anionu chlorkowego Cl^- . [1]

e) Napisz w formie jonowej, z uwzględnieniem liczby oddawanych lub pobieranych elektronów (zapis jonowo-elektronowy), równanie reakcji redukcji zachodzącej podczas tej przemiany. [1]

Zadanie 2. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 5.2)

W celu otrzymania kwasu bromowodorowego przeprowadzono doświadczenie z użyciem zestawu, który zilustrowano rysunkiem obok. Do kolby stożkowej zawierającej 9,5 g czystego stałego bromku potasu wprowadzono kroplami pewną ilość stężonego kwasu siarkowego(VI). Zaszła reakcja opisana poniższym równaniem.

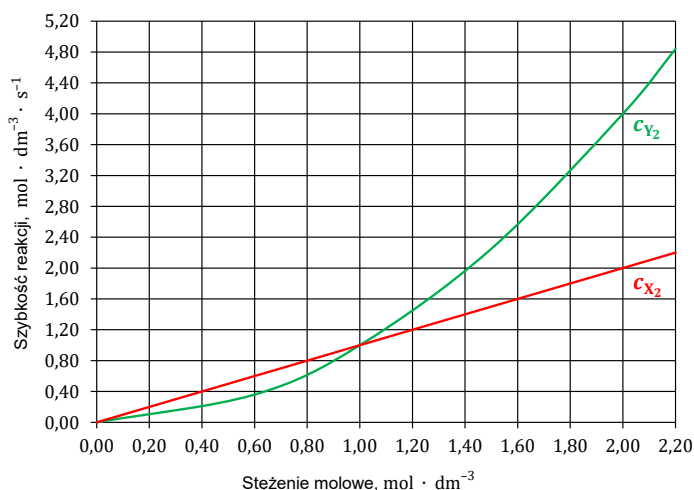
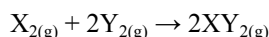


W wyniku całkowitego pochłonięcia wydzielonego bromowodoru otrzymano w cylindrze 80 cm^3 kwasu bromowodorowego. Z tego roztworu pobrano próbkę 1,0 cm^3 , którą rozcieńczono wodą. Do jej zobojętnienia zużyto 6,9 cm^3 roztworu wodorotlenku potasu o $\text{pH} = 13$.

- Oblicz stężenie roztworu wodorotlenku potasu. [1]
- Zapisz równanie reakcji zachodzącej podczas zobojętniania próbki. [1]
- Oblicz, ile moli kwasu bromowodorowego znajdowało się w 80 cm^3 roztworu kwasu bromowodorowego. [2]
- Oblicz, jaka część użytego w doświadczeniu KBr uległa reakcji z H_2SO_4 . [2]

Zadanie 3. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 10.2)

W zamkniętym reaktorze zachodzi reakcja opisana równaniem:



https://cke.gov.pl/images/_EGZAMIN_MATURALNY_OD_2023/Arkusze_egzaminacyjne/2025/Chemia/MCHP-R0-100-A-2505-arkusz.pdf

Przeprowadzono serię pomiarów, podczas których w temperaturze T mierzono zależność szybkości reakcji od stężenia jednego z substratów przy stałym stężeniu drugiego, równym 1 mol/dm^3 . Na podstawie wyników pomiarów sporządzono poniższe wykresy zależności szybkości reakcji od stężenia.

- Ustal równanie kinetyczne zachodzącej reakcji. [1]
- Oblicz wartość stałej szybkości k i ustal jednostkę [2]

W reaktorze o pojemności 4,0 dm^3 umieszczono stechiometryczną mieszaninę, zawierającą łącznie 12,0 mol gazów X_2 i Y_2 , i zainicjowano reakcję syntezy gazu XY_2 . W układzie utrzymywano temperaturę T .

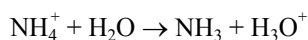
c) Oblicz stężenie początkowe gazów X_2 i Y_2 w temperaturze T . [1]

W czasie t całkowite stężenie molowe wszystkich gazów w reaktorze wynosiło 2,25 mol/dm^3 .

- Oblicz stężenie molowe X_2 , Y_2 i XY_2 w czasie t . [2]
- Oblicz szybkość reakcji wraz z jednostką w czasie t . [1]

Zadanie 4. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 12)

Próbkę chlorku amonu o masie 0,10 g rozpuszczono w wodzie i otrzymano 100 cm^3 roztworu. W powstałym roztworze kationy amonowe w pewnym stopniu ulegają przemianom zgodnie z poniższym równaniem.

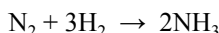


- Podaj wzór substratu, który w powyższej reakcji jest kwasem Brønsteda. [1]
- Oblicz stężenie molowe otrzymanego roztworu. [2]
- Dla wskazanego kwasu Brønsteda oblicz wartość K_a . [1]
- Oblicz pH uzyskanego roztworu. [2]

Zadanie 5. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 13)

W temperaturze T do reaktora o stałej pojemności wprowadzono azot i wodór. Następnie reaktor zamknięto

i utrzymywano stałą temperaturę T . W reaktorze zaszła reakcja opisana poniższym równaniem:



a) Zapisz wzór na stężeniową stałą równowagi syntezy amoniaku, zapisanej podanym równaniem reakcji. [1]

Początkowe stężenie azotu było równe $0,20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a początkowe stężenie wodoru wynosiło $0,60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Po pewnym czasie stwierdzono, że ciśnienie w reaktorze obniżyło się do 75% początkowej wartości i już się nie zmieniało.

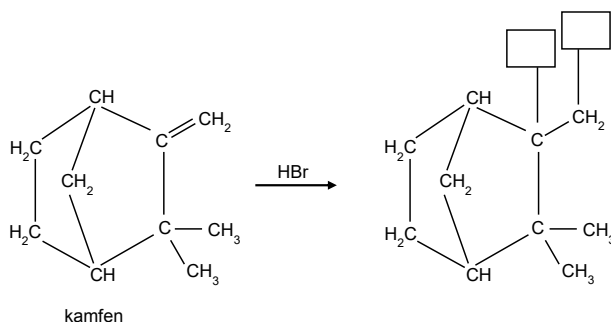
b) Oblicz całkowite stężenie gazowych produktów na początku reakcji i w czasie równowagi. [2]

c) Oblicz stężeniową stałą równowagi syntezy amoniaku w temperaturze T . [2]

Zadanie 6. (na podstawie CKE, maj 2025, zadanie 17.2)

Kamfen jest składnikiem wielu olejków eterycznych.

a) Uzupełnij wzór produktu reakcji addycji HBr , przebiegającej zgodnie z regułą Markownikowa, opisanej poniższym schematem.



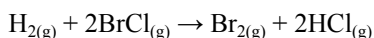
b) Jak zmienia się hybrydyzacja atomu węgla oznaczonego strzałką na schemacie reakcji? [1]

Reakcja przebiega zgodnie z mechanizmem addycji elektrofilowej.

c) Zapisz wzór cząsteczki lub jonu, który pełni funkcję elektrofila. [1]

Zadanie 7. (na podstawie Zbioru zadań problemowych z chemii CKE, zadania 4)

Badano przebieg reakcji chemicznej, zachodzącej między wodorem i chlorkiem bromu, przebiegającej według następującego równania reakcji:



Poniżej zaprezentowano wyniki trzech doświadczeń przeprowadzonych w celu zbadania wpływu stężenia substratów na szybkość reakcji chemicznej.

$[\text{H}_2]$, mol dm^{-3}	$[\text{BrCl}]$, mol dm^{-3}	szybkość reakcji, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0,1	0,1	x
0,1	0,2	$2x$
0,2	0,4	$8x$

a) Określ równanie kinetyczne zachodzącej reakcji. Podaj rząd reakcji. [1]

b) Ustal jednostkę stałej szybkości reakcji. [1]

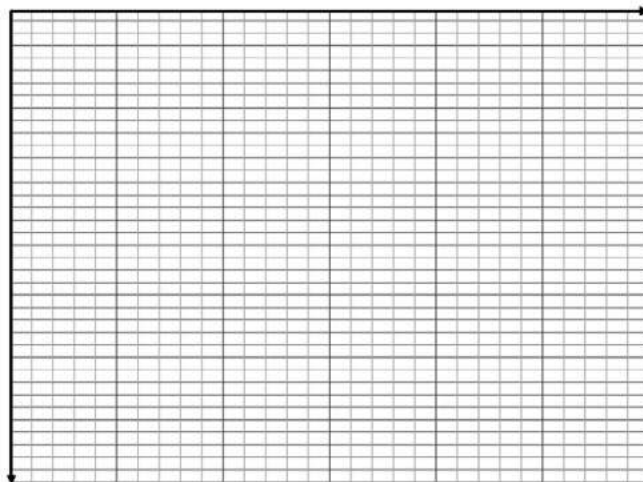
Reakcję tę przeprowadzano w różnych temperaturach i za każdym razem wyznaczono wartość jej stałej szybkości. Otrzymane dane zestawiono w tabeli.

Nr pomiaru	Temperatura T , K	Stała szybkości reakcji k , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$
1	310	$5,33 \cdot 10^{-3}$
2	340	$1,102 \cdot 10^{-2}$
3	380	$2,429 \cdot 10^{-2}$

c) Na podstawie informacji uzupełnij poniższą tabelę. [2]

Nr pomiaru	$\frac{1}{\text{temperatura}}$, K^{-1}	$\ln(k)$
1	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$-5,23$
2		
3		

d) Narysuj wykres zależności logarytmu naturalnego ze stałej szybkości reakcji pomiędzy wodorem a chlorkiem bromu $\ln(k)$ od odwrotności temperatury $1/T$. Wyznacz współczynnik kierunkowy uzyskanej prostej.



https://cke.gov.pl/images/_EGZAMIN_MATURALNY_OD_2023/materialy_dodatkowe/chemia/Zbi%C3%B3r%20zada%C5%84%20problemowych%20z%20chemii.pdf

e) Korzystając ze wzoru zawartego w tabelach, wyznacz energię aktywacji opisanej reakcji. [1]

mgr Katarzyna Czapla

I Liceum Ogólnokształcące Dwujęzyczne im. Edwarda Dembowskiego w Gliwicach

mgr inż. Michał Kwiatkowski

I Liceum Ogólnokształcące Dwujęzyczne im. Edwarda Dembowskiego w Gliwicach

Bibliografia:

<https://www.ibo.org/>
<https://cke.gov.pl/>

WYBITNE JEDNOSTKI

Recenzja książki

Joanna Jankowska

Wybitne jednostki to pozycja zdecydowanie nietuzinkowa. W swojej książce, wydanej przez Wydawnictwo Naukowe PWN, Jacek Wojaczyński wprowadza czytelnika w świat jednostek fizycznych. Na pierwszy rzut oka temat może wydawać się nieco techniczny, w zasadzie odpowiedni do przedstawienia w formie słownika, czy wręcz może tablic. Mogłoby się również wydawać, że poświęcona takiej tematyce pozycja raczej nie spełni się w roli lekkiej lektury, po którą można by sięgnąć dla czystej przyjemności, a nie tylko w poszukiwaniu konkretnych, encyklopedycznych informacji. Tak jednak nie jest.

W zaproponowanej książce Autor, z dużym zaangażowaniem, fantazją i humorem podchodzi do tematu miary – pojęcia fundamentalnego nie tylko w naukach matematyczno-przyrodniczych, ale w zasadzie w całym naszym życiu. Ma przy tym odwagę spojrzeć na jej problem niejako *ab initio*, zaczynając od poszukiwania źródeł ludzkiego zapotrzebowania na ilościowy opis rzeczywistości, a kończąc na hołdzie oddanym Wybitnym Jednostkom, które w fundamentalny sposób przyczyniły się do poznania otaczającego nas świata, przez co zostały uhonorowane... no właśnie: swoimi 'własnymi' jednostkami miar.

Omawiana książka zawiera cztery rozdziały oraz dwa indeksy: jednostek miar i osób – łącznie 186 stron. Mimo to, koncentrując się na strukturze poszczególnych rozdziałów oraz biorąc pod uwagę aspekt objętościowy, można dostrzec jej wyraźny podział na dwie części. W pierwszej z nich (Rozdziały 1-3) Autor w swobodnej formie i z dystansem omawia najbardziej fundamentalne aspekty i pojęcia związane ze stosowaniem jednostek miary, koncentrując się na naukach przyrodniczych, jednak się do nich nie ograniczając. Nie brak w tej części ciekawostek historycznych, ale też i odpowiedzi na praktyczne pytania, które mogą się zrodzić w głowie Czytelnika, szczególnie rozpoczynającego dopiero swoją poważniejszą przygodę z fizyką lub chemią.

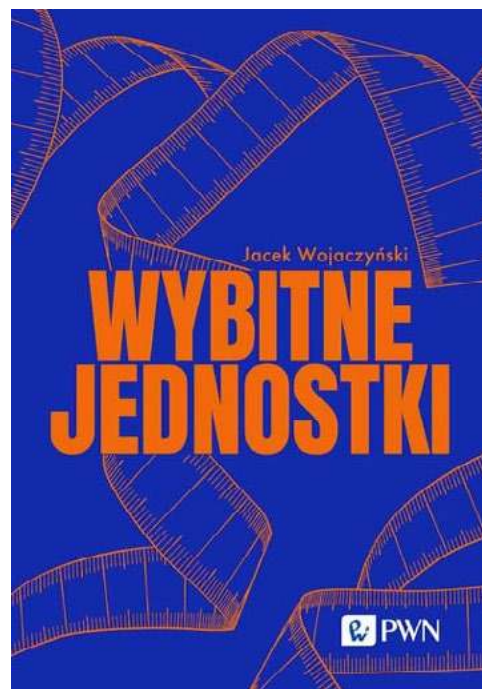
W drugiej części (Rozdział 4) książka nieco zmienia formę i bazuje na bardziej regularnych wpisach poświęconych kolejnym jednostkom odmiennym. Każdy wpis, oprócz danych podstawowych, takich jak symbol czy definicja jednostki, zawiera krótką informację o badaczu, od którego wzięła ona swoją nazwę. War-

to nadmienić, że nieodłącznym i z pewnością charakterystycznym komponentem omawianych treści są humorystyczne wierszyki, dzięki którym – jak pisze sam Autor – „być może (...) farad będzie kojarzyć się z pojemnością, bekerel z rozpadem promieniotwórczym, a puaz i stokes z lepkością...”.

Do mocnych stron omawianej pozycji niewątpliwie zaliczyć należy niezwykłą, jak na poruszaną tematykę, łatwość odbioru i szeroki zakres omawianych treści, uzupełnionych licznymi interesującymi ciekawostkami. W rezultacie lektura okazuje się z jednej strony przyjemna i niewymagająca poważnego wysiłku, a z drugiej, jakby mimochodem, pozostawia w głowie czytelnika bogaty obraz wielkości i miar stosowanych – czasem powszechnie, a czasem nieco rzadziej – w opisie otaczających nas obiektów, pojęć i zjawisk przyrodniczych. W efekcie, omawiana książka może również pomóc poszerzyć i usystematyzować wiedzę czytelników tematyką przyrodniczą zainteresowanych.

Realizując recenzencki obowiązek, wypada wspomnieć także o potencjalnie słabszych stronach proponowanej pozycji. Od strony merytorycznej Autor dzielnie stawia czoła wyzwaniu, jakim jest precyzyjny opis pojęć z niezwykle szerokiego zakresu nauk matematyczno-przyrodniczych, jednak – przy przyjętej swobodnej, a miejscami nawet rozrywkowej formie opracowania – trudno ustrzec się niekiedy drobnych nieścisłości. Do takich zaliczyłabym wzmiankę o splotnięciu sondy badawczej wysłanej w 1998 roku na Marsa (na miejsce dotarła w roku kolejnym) w atmosferze planety (Rozdział 3, str. 50). W rzeczywistości, choć dokładny los sondy, z którą utracono kontakt w wyniku błędu związanego z przeliczeniem jednostek fizycznych wyrażonych w różnych systemach miar, pozostaje nieznanym, za najbardziej prawdopodobny scenariusz uznaje się jej ablację lub dekompozycję spowodowaną oddziaływaniem z powstałą po wejściu do atmosfery plazmą: chemicznie rozumiane spalanie jest opcją w zasadzie wykluczaną z uwagi na bardzo niską zawartość tlenu w atmosferze Czerwonej Planety (ok. 0,17%).

Autorce niniejszej recenzji zdecydowanie brakuje również, szczególnie w bardziej opisowej, pierwszej części książki, systematycznych odnośników literaturowych ułatwiających czytelnikowi weryfikację i dalsze poszerzanie wiedzy w kierunku interesujących go zagadnień, zwłaszcza we fragmentach, gdzie Autor odwołuje się do faktów o charakterze historycz-



Autor: Jacek Wojaczyński

Wydawnictwo: Wydawnictwo Naukowe PWN

Rok wydania: 2025

Stron 186

Wersja drukowana w oprawie miękkiej i cyfrowa – ebook

nym – pomogłoby w tych miejscach dodanie referencji choćby w formie wykorzystywanych przy innych okazjach przypisów. Wreszcie, choć wspomniane wcześniej żartobliwe wierszyki są bezsprzecznie przejawem nieczęsto spotykanej fantazji i autorskiej kreatywności – jak to bywa z literaturą piękną – zapewne w różnym stopniu przypadną czytelnikom do gustu. Bez względu jednak na indywidualny odbiór, trudno zaprzeczyć, że dodają 'Wybitnym jednostkom' prawdziwie unikatowego charakteru.

Podsumowując, *Wybitne jednostki* autorstwa Jacka Wojaczyńskiego to książka niebanalna, która może stanowić ciekawą, przyjemną i inspirującą lekturę, pomimo technicznym aspekcie, jakim jest definicja miary ilościowej charakteryzującej obiekty i zjawiska fizyczne. Adresowana do szerokiego grona czytelników zainteresowanych naukami matematyczno-przyrodniczymi, sprawdzić się może szczególnie dobrze jako materiał uzupełniający dla uczniów wyższych klas szkół ponadpodstawowych.

Dr Joanna Jankowska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Chemiluminescencja singletowego tlenu

Osobliwy przypadek

Marek Ples

Chemiluminescencja to fascynujące zjawisko emisji światła, będące bezpośrednim skutkiem reakcji chemicznych. W przeciwieństwie do świecenia wywołanego światłem (jak w fluorescencji), tutaj źródłem energii niezbędnej do emisji fotonów nie jest promieniowanie zewnętrzne, lecz energia wydzielana podczas reakcji chemicznej. W jej trakcie powstają cząsteczki w stanie wzbudzonym, które wracając do stanu podstawowego, uwalniają nadmiar energii w postaci światła. Chemiluminescencja występuje w przyrodzie (np. u świetlików i niektórych organizmów morskich), znajduje zastosowanie w analizie chemicznej, a także stanowi podstawę wielu efektownych eksperymentów edukacyjnych.

Jednym z bardziej intrygujących przykładów chemiluminescencji jest emisja światła związana z tlenem molekularnym - czyli zwykłym, dwuatomowym O_2 , którego obecność w atmosferze umożliwia oddychanie organizmom tlenowym. Choć mogłoby się wydawać, że jest to substancja dobrze poznana i przewidywalna, to właśnie tlen cząsteczkowy okazuje się być pod pewnym względem wyjątkowy. W warunkach naturalnych tlen występuje niemal wyłącznie w stanie podstawowym, zwanym **trypletowym** ($^3O_2$). W tej formie jego dwa zewnętrzne elektrony są niesparowane i znajdują się na orbitalach o tej samej energii, co sprawia, że cząsteczka ta ma charakter paramagnetyczny i wykazuje ograniczoną reaktywność chemiczną [1].

Zupełnie inaczej zachowuje się natomiast tlen w stanie **singletowym** ($^1O_2$), w którym wszystkie elektrony są sparowane. Choć konfiguracja ta wydaje się bardziej uporządkowana, jest ona paradoksalnie formą wzbudzoną, o wyższej energii niż stan podstawowy i co stanowi odwrócenie sytuacji typowej dla większości innych pierwiastków i związków chemicznych. Tlen singletowy jest nietrwały i ma tendencję do szybkiego powrotu do stabilniejszego stanu trypletowego. W momencie tego przejścia energia różnicy poziomów energetycznych zostaje przekazana do otoczenia - częściowo w postaci ciepła, a częściowo w postaci promieniowania elektromagnetycznego. Jeśli emisja ta przybiera postać światła, mamy do czynienia właśnie z chemiluminescencją [2] [3].

Aby zaobserwować to zjawisko, w warunkach laboratoryjnych wytworzymy niewielką ilość tlenu w stanie singletowym i za pomocą prostych środków spróbujemy zarejestrować towarzyszącą temu emisję światła. Pomimo swojej subtelności, będzie to bezpośredni dowód na istnienie i właściwości tej niezwyklej formy jednego z najważniejszych pierwiastków w przyrodzie.

Czego potrzebujemy?

Tym razem potrzebujemy kilku dosyć niebezpiecznych odczynników, takich jak:

- nadtlenek wodoru H_2O_2 30% (perhydrol),
- wodorotlenek sodu NaOH,
- chlor Cl_2 .

W tym doświadczeniu wykorzystuje się NaOH, który jest mocną zasadą i ma silne działanie żrące. Perhydrol jest także żrący; w zetknięciu ze skórą wywołuje zmiany martwicze. Należy bezwzględnie unikać zanieczyszczenia oczu lub skóry. Konieczne jest stosowanie rękawic i okularów ochronnych. Chlor jest silnie trujący, doświadczenie trzeba prowadzić pod wyciągiem lub na zewnątrz. Konieczne jest stosowanie odpowiednich środków ochrony osobistej.

Trzeba bezwzględnie przestrzegać powyższych środków bezpieczeństwa! Jeśli chodzi o chlor, to najwygodniej byłoby go pozyskiwać z odpowiedniej butli gazowej. W razie jej braku gaz ten można wytworzyć w reakcji $KMnO_4$ z kwasem chlorowodorowym $HCl_{(aq)}$ lub przez elektrolizę roztworu tego kwasu.

Doświadczenie

Najpierw musimy sporządzić roztwór wodorotlenku sodu. W 35 cm³ wody destylowanej należy rozpuścić 5 g wodorotlenku sodu. W innej zlewce odmierzymy 7,5 cm³ nadtlenku wodoru. Oba roztwory musimy schłodzić do temperatury 2-4°C (Fot. 1).

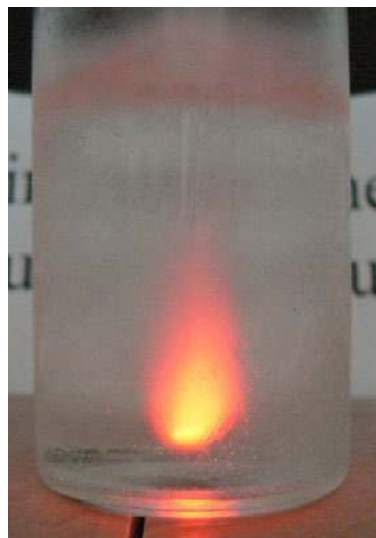
Kiedy roztwory będą odpowiednio schłodzone, to należy je zlać razem i szybko wymieszać. Następnie przez roztwór przepuszczamy strumień chloru. Chlor najlepiej



Fot. 1 – Przygotowane roztwory



Fot. 2 – Układ reakcyjny



Fot. 3 – Chemiluminescencja singletowego tlenu



Fot. 4 – Wprowadzanie gazowego chloru ponad powierzchnię roztworu



Fot. 5 – Chemiluminescencja widoczna podczas wytrząsania

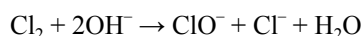
dostarczać rurką z wąskim ujściem. Można w tym celu wykorzystać szklaną pipetę pasteurowską (Fot. 2).

Po zaciemnieniu laboratorium możemy z łatwością dostrzec jasnoczerwoną poświatę powstającą wokół strumienia chloru. Zdjęcia przy wydłużonym czasie ekspozycji pozwalają docenić piękno tego zjawiska (Fot. 3). Doświadczenie można też przeprowadzić inaczej. Alkaliczny roztwór nadtlenu wodoru należy wlać wtedy do butelki, a chlor wprowadzić **nad** powierzchnię cieczy (Fot. 4).

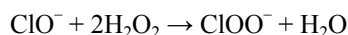
Chlor jest stosunkowo ciężkim gazem, więc wypełniając naczynie powoduje wyparcie z niego powietrza. W czasie wytrząsania mieszanina rozbłyśnie jasnym światłem (Fot. 5).

Wyjaśnienie

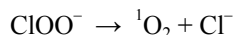
W silnie zasadowym roztworze wodorotlenku sodu i nadtlenu wodoru dochodzi do reakcji z chlorem, dzięki czemu powstaje podchloryn:



Następnie nadtlenek wodoru reaguje z jonem podchlorynowym dając w wyniku jon nadtenochlorowy:



Jon nadtenochlorowy jest nietrwały i szybko rozpada się na cząsteczkę tlenu i jon chlorkowy:



Różnica energii pomiędzy stanem podstawowym a stanem singletowym wynosi 94,3 kJ/mol. Odpowiada to energii promieniowania o długości fali około 1270 nm, a więc w zakresie bliskiej podczerwieni. Taka emisja chemiluminescencyjna nie jest widoczna gołym okiem, ponieważ światło to leży poza zakresem widzialnym [4] [5].

Przy wysokim stężeniu tlenu singletowego może dodatkowo dochodzić do emisji promieniowania o długości fali 634 nm, czyli w zakresie czerwieni. Zjawisko to zachodzi podczas zderzeń dwóch cząsteczek ${}^1\text{O}_2$. Właśnie taką emisję obserwujemy w omawianym doświadczeniu.

Innym przypadkiem, w którym można zaobserwować chemiluminescencję gazu jest świecenie wzbudzonego chemicznie azotu [6].

Mgr Marek Ples

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska

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

Literatura:

- [1] Bartosz G., *Co to są reaktywne formy tlenu?*, w: *Druga twarz tlenu*, Wyd. II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008, str. 19
- [2] Laingl M., *The Three Forms of Molecular Oxygen*, Journal of Chemical Education, 66 (6), 1989, str. 453-455
- [3] Pinto G., Rohrig B., *Use of chloroisocyanurates for disinfection of water*, Journal of Chemical Education, 80(1), 2003, str. 41-44
- [4] Roesky H. W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, 2001, str. 161-163
- [5] Schweitzer C., Schmidt R., *Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen*, Chemical Reviews 103 (5), 2003, str. 1685-1757
- [6] Ples M., *Niezwykłe światło – o toksycznym chlorze i chemiluminescencji wzbudzonego azotu*, Chemia w Szkole, 4 (2022), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 48-53

Termodynamiczne i kinetyczne aspekty utleniania jonów mrówczanowych odczynnikami Tollensa i Trommera



Foto – Adobe Stock

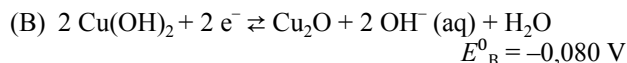
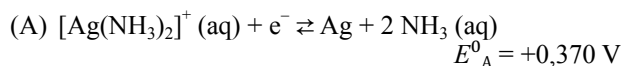
Niniejszy artykuł stanowi kontynuację rozważań na temat termodynamicznych i kinetycznych aspektów reakcji redoks w roztworach wodnych [1]. Wybranymi do analizy procesami będą próby utlenienia anionów mrówczanowych przez odczynniki Tollensa i Trommera. Okoliczności eksperymentalne, dotyczące obserwacji przebiegu lub braku tych reakcji, poruszono w materiałach [2-4].

Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

Parametry termodynamiczne dla prób Tollensa i Trommera wobec jonów mrówczanowych

Rozważmy na gruncie termodynamicznym kwestię samorzutności reakcji jonów mrówczanowych z odczynnikami Tollensa i Trommera. Podobną analizę termodynamiczną przeprowadzono w literaturze [5] dla bardziej znanej reakcji utleniania tymi substancjami aldehydu mrówkowego.

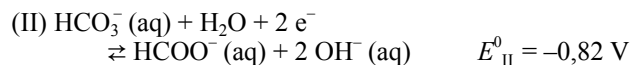
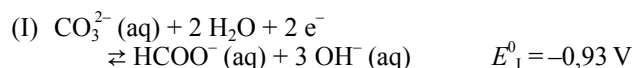
Dla odczynników Tollensa (reakcja A) oraz Trommera (reakcja B) jako substancji utleniających mamy następujące równania połówkowe oraz odpowiadające im wartości potencjałów standardowych [5, 6]:



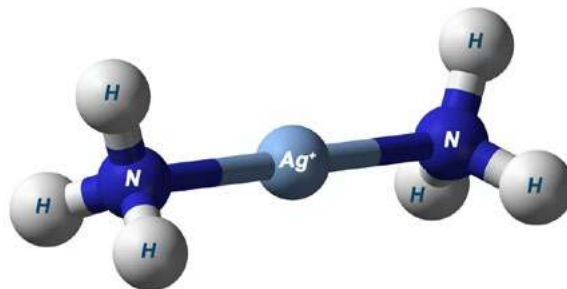
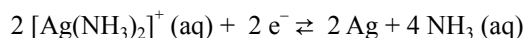
Ze względu na prowadzenie prób w środowisku zasadowym substratem organicznym nie będzie kwas mrówkowy, lecz jego anion. Nie można więc posłużyć się bezpośrednio wartością potencjału dla reakcji utleniania cząsteczki niezdisocjowanego kwasu do dwutlenku węgla. Należy najpierw oszacować standardowy potencjał redoks adekwatny do rzeczywistego środowiska reakcji. W zależności od wartości pH roztworu, głównym produktem utlenienia anionu mrówczanowego może być anion węglanowy lub wodorowęglanowy [7].

W niniejszych rozważaniach zostały przyjęte następujące wartości potencjałów standardowych układów redoks

(obliczone na podstawie wartości tablicowych [8, 9] standardowych entalpii swobodnych tworzenia reagentów oraz z odpowiednich cykli termodynamicznych z udziałem reakcji o znanych wartościach $\Delta_r G^0$):



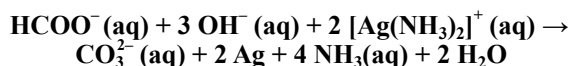
Dokonajmy analizy danych termodynamicznych dla procesów redoks, wynikających z kombinacji powyższych reakcji połówkowych. Zauważmy na początek, że ponieważ w obu wariantach utlenienia mrówczanów potrzeba 2 elektronów na 1 anion HCOO^- , to w celu zbilansowania reakcji sumarycznej równanie redukcji w próbie Tollensa powinno mieć postać:



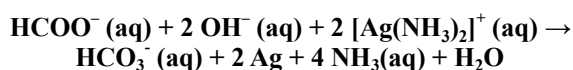
Model kationu diaminasrebra(I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Źródło: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tollens%27_reagent#/media/File:Diamminesilver\(I\)-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Tollens%27_reagent#/media/File:Diamminesilver(I)-3D-balls.png). Autor: Benjah-bmm27, domena publiczna

Odtąd prowadzimy rozważania dla liczby wymienianych elektronów $n = 2$ oraz temperatury pokojowej ($T = 298 \text{ K}$). Otrzymujemy 4 spodziewane/hipotetyczne wypadkowe reakcje redoks wraz z ich parametrami termodynamicznymi:

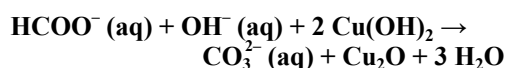
$$\text{A-I)} \Delta E^0_{\text{A-I}} = 1,30 \text{ V} \quad \Delta_r G^0 = -250,9 \text{ kJ} \quad K \approx 10^{44,0}$$



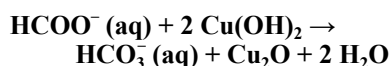
$$\text{A-II)} \Delta E^0_{\text{A-II}} = 1,19 \text{ V} \quad \Delta_r G^0 = -229,7 \text{ kJ} \quad K \approx 10^{40,3}$$



$$\text{B-I)} \Delta E^0_{\text{B-I}} = 0,85 \text{ V} \quad \Delta_r G^0 = -164 \text{ kJ} \quad K \approx 10^{28,8}$$



$$\text{B-II)} \Delta E^0_{\text{B-II}} = 0,74 \text{ V} \quad \Delta_r G^0 = -142,8 \text{ kJ} \quad K \approx 10^{25,0}$$



Stałe równowagi wymienionych reakcji w temperaturze 298 K, oszacowane na podstawie różnic potencjałów standardowych, mieszczą się w granicach 10^{25} - 10^{44} . Chociaż poszczególne stałe różnią się od siebie o prawie 20 rzędów wielkości, nadal jest to zakres wartości, dla którego brak jest praktycznej możliwości wykrycia nawet śladów substratów w mieszaninie równowagowej (reakcja może przebiegać do wytworzenia niemal samych produktów) - jeśli stan równowagi zostałby osiągnięty.

Te ogromne wartości K nie są wcale skrajne w porównaniu z wieloma innymi reakcjami redoks, a jednocześnie są one również o kilkadziesiąt rzędów wielkości wyższe od stałych dysocjacji w wodzie niektórych kwasów o średniej mocy [10, 11]. Ponownie należy jednak przestrzec przed łączeniem wniosków termodynamicznych z kinetycznymi - wniosek o niewykrywalności substratów dotyczyłby dopiero mieszaniny równowagowej, nie zaś wyniku analizy wykonanej z mieszaniny reakcyjnej w dowolnej chwili.

Ponieważ w celu ustalenia kierunku reakcji nie wystarczy znajomość wartości ΔE^0 , lecz ΔE , to przy rozważaniu przebiegu prób Tollensa i Trommera także należy przyjrzeć się możliwym początkowym wartościom ΔE w warunkach prowadzenia tych doświadczeń. Oczekiwalibyśmy samorzutności takiej reakcji, dla której $\Delta E > 0$.

Pamiętamy, że w ogniwie reakcja o niższym potencjale redoks biegnie w stronę utleniania, a o wyższym - w stronę redukcji. Dla założonego przebiegu procesu wypadkowego, tj. utleniania jonów mrówczanowych, wartość siły elektromotorycznej odpowiedniego ogniwa w temperaturze 298 K oraz po przyjęciu jednostkowej wartości aktywności wody (traktowanej w przybliżeniu jako niemal czysta substancja) dana jest następującym ogólnym wyrażeniem:

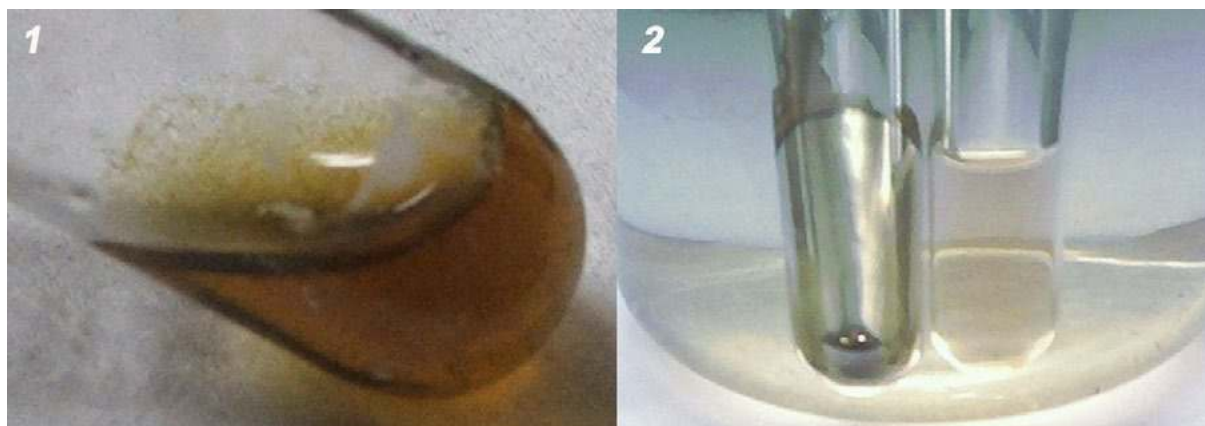
$$\Delta E = \Delta E^0 - (0,059 / 2) \cdot$$

$$\cdot \log \frac{a_{\text{f. utl. mrów.}} \cdot (a_{\text{f. zred. metal}})^w \cdot (a_{\text{inne}})^y}{a_{\text{HCOO}^-} \cdot (a_{\text{OH}^-})^x \cdot (a_{\text{f. utl. metal}})^2}$$

gdzie:

- $a_{\text{f. utl. mrów.}}$ - aktywność produktu utlenienia anionów mrówczanowych (HCO_3^- lub CO_3^{2-})
- $a_{\text{f. utl. metal}}$ - aktywność formy utlenionej metalu
- $a_{\text{f. zred. metal}}$ - aktywność formy zredukowanej metalu
- w - współczynnik stechiometryczny dla formy zredukowanej metalu ($w = 2$ dla Ag, $w = 1$ dla Cu_2O)
- $(a_{\text{inne}})^y$ - aktywność innych drobin (amoniak znajdujący się w roztworze podczas próby Tollensa, $y = 4$)
- x - współczynnik stechiometryczny dla jonów OH^- w reakcji sumarycznej.

Zwróćmy uwagę, że w równaniach reakcji sumarycznych po stronie substratów występują różne ilości jonów OH^- , w zależności od zestawu reagujących ze sobą par redoks. W trakcie reakcji, gdy spada stężenie tych jonów jako jednego z substratów, a zarazem maleje aktualna wartość ΔE , maleje również pH.



1) Tlenek srebra(I). Źródło: [https://en.wikipedia.org/wiki/Silver_oxide#/media/File:Silver\(I\)_oxide.JPG](https://en.wikipedia.org/wiki/Silver_oxide#/media/File:Silver(I)_oxide.JPG). Autor: Chemicalinterest, domena publiczna

2) Próba Tollensa na aldehyd: lewa probówka - wynik pozytywny (lustro srebrne), prawa probówka - wynik negatywny. Źródło: https://en.wikipedia.org/wiki/Tollens%27_reagent#/media/File:Tollens.JPG. Autor: FK1954, domena publiczna

Powyższy wzór pozwala na dalszą analizę podobieństw i różnic w opisie termodynamicznym prób Tollensa i Trommera. Od tej pory zakładamy jednostkowe aktywności substancji stałych, tj. Ag, Cu(OH)₂ i Cu₂O, po czym pozostałe aktywności przybliżamy stężeniami. Można następnie tak pogrupować wyrazy, aby uwypuklić we wzorze składniki wspólne dla wszystkich rozważanych reakcji:

$$\Delta E = \Delta E^0 - 0,0295 \cdot \log \left\{ \frac{[\text{f. utl. mrów.}]}{[\text{HCOO}^-]} \right\} - 0,0295 \cdot \log \left\{ \frac{1}{[\text{OH}^-]^x} \right\} + 0,0295 \cdot \log (q')^2$$

gdzie q' jest roboczym ułamkiem, obejmującym te substancje, które nie występują we wszystkich reakcjach, lecz jedynie w próbie Tollensa:

$$q' = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})] / [\text{NH}_3(\text{aq})]^2$$

przy czym: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq})]^2 / [\text{NH}_3(\text{aq})]^4 = (q')^2$

Z przekształceń logarytmów wynika, że:

$$\Delta E = \Delta E^0 + 0,0295 \{ \log([\text{HCOO}^-] / [\text{f. utl. mrów.}]) + x \cdot \log[\text{OH}^-] + 2 \cdot \log(q') \}$$

Wartość aktualnej siły elektromotorycznej ($\text{SEM} = \Delta E$) wykazuje następujące zależności:

- 1) Wzrasta wraz z wartością stosunku aktywności (stężeń) anionu mrówczanowego do produktu jego utlenienia – anionu węglanowego lub wodorowęglanowego
- 2) Wzrasta z aktywnością (stężeniem) anionów OH⁻ (a tym samym wraz z pH), o ile występują one w równaniu sumarycznym. Wpływ stężenia anionów OH⁻ rośnie wraz ze współczynnikiem stechiometrycznym x tych jonów, a więc nie jest identyczny dla wszystkich reakcji – najsilniejszy jest dla próby Tollensa prowadzącej do węglanów ($x = 3$), zaś nie występuje dla hipotetycznej próby Trommera prowadzącej do wodorowęglanów ($x = 0$).
- 3) W próbie Tollensa wzrasta ze stosunkiem aktywności (stężeń) kationu diaminasrebra(I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$ oraz rozpuszczonego w roztworze amoniaku $\text{NH}_3(\text{aq})$ w potęgę 2 (wartość parametru q').
- 4) Zależy od wartości ΔE^0 – ogólnie jest ona wyższa dla próby Tollensa z powodu wyraźnie wyższego standardowego potencjału redoks układu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) / \text{Ag}$ niż układu $\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{Cu}_2\text{O}$.

Wychodząc od jednostkowych wartości wszystkich aktywności, w tym $\text{pOH} = 0$, czyli $\text{pH} = 14$, otrzymujemy $\Delta E = \Delta E^0$. Niekorzystne termodynamicznie obniżenie początkowej siły elektromotorycznej ze spadkiem wyjściowego pH wynosi $x \cdot 29,5$ mV na jednostkę pH i jest tym słabsze, im mniejsza wartość x . Najmocniej efekt ten zaznacza się dla tworzenia węglanów ($x = 3$) w reakcji Tollensa, przy czym bardzo wysokie pH w próbie Tollensa byłoby nierealistyczne, zaś przy pH poniżej ok. 10 dominują już wodorowęglany ($x = 2$) [7]. Ogólnie wpływ typowego pH (np. 10,5 jednostki wg [12]) nie jest jednak na tyle istotny, aby w zakresie wyjściowych stężeń jonów OH⁻, niezbędnych do przebiegu reakcji Tollensa, zmienił się znak początkowej siły elektro-



Bernhard Tollens (ur. 30.07.1841 w Hamburgu – zm. 31.01.1918 w Getyndze). Źródło: https://en.wikipedia.org/wiki/Bernhard_Tollens#/media/File:Tollens_Bernhard.jpg Autor nieznany, kolekcja Edgara Fahsa Smitha (1854-1928), <http://sceti.library.upenn.edu/sceti/smith/index.cfm>, domena publiczna [This work is in the public domain in the United States because it was published (or registered with the U.S. Copyright Office) before January 1, 1930]

torycznej. Pamiętajmy jednak, iż o ile zmiana pH nie wpływa tu decydująco na czynniki termodynamiczne, to może okazać się bardzo istotna w aspekcie kinetycznym [12].

Wartości innych członów logarytmicznych mogą wnieść dodatkowe, potencjalnie korzystne wkłady do aktualnej wartości SEM względem ΔE^0 . Dla stosunku stężeń anionów mrówczanowych i węglanowych lub wodorowęglanowych wynoszącego rzędu 1000:1 otrzymujemy wzrost SEM o ok. 88,5 mV. W próbie Tollensa dla przykładowego zakresu wartości parametru q' , wynoszącego od 1:1000 do 1000:1, pochodzący stąd wkład do wartości SEM zmienia się od ok. -177 mV do +177 mV.

W przypadku próby Trommera sama wartość ΔE^0 jest niższa niż dla próby Tollensa, zaś możliwości chemicznego regulowania aktualnej wartości SEM są mniejsze. Oba związki miedzi są ciałami stałymi – teoretycznie o niezmiennych, jednostkowych aktywnościach, jakkolwiek w rzeczywistości mogą nie stanowić całkowicie czystych substancji, lecz występować np. w postaci uwodnionej i wtedy ich aktywności będą zmienne i zarazem różne od jedności. Dominującym produktem byłby węglan z uwagi na silnie zasadowe środowisko reakcji [2], przy czym zależność

SEM od pH jest słabsza ($x = 1$). W przypadku ewentualnego tworzenia wodorowęglanu ($x = 0$) stężenie jonów OH^- nie wpływałoby bezpośrednio na wartość SEM.

Jak zawsze w początkowym momencie reakcji wychodzącej od samych substratów trudno jest zdefiniować realne aktywności produktów, które dopiero mają powstać w wyniku przemiany (matematycznie $\Delta_r G(\xi)$ jest wówczas funkcją zdążającą do minus nieskończoności [10, 13]). W roztworach zasadowych z pewnością mogą się już znajdować pewne ilości anionów CO_3^{2-} i HCO_3^- wskutek reakcji z CO_2 pochodzącym z powietrza. W odczynniku Tollensa początkowe stężenie $\text{NH}_3(\text{aq})$ także jest różne od zera.

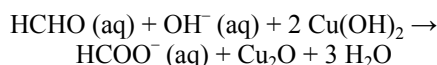
Najważniejszym wnioskiem z przeprowadzonych oszacowań jest stwierdzenie, że pomimo powyższych różnic w danych termodynamicznych dla próby Trommera względem próby Tollensa, różnice te nie prowadzą do zmiany jakościowej w kwestii przewidywanej samorzutności tych reakcji. Nawet przy najmniej korzystnych kombinacjach parametrów (niezbyt silnie zasadowy odczyn roztworu, niskie wartości wyjściowego stosunku stężeń reagentów) początkowe wartości SEM pozostają zdecydowanie dodatnie i wynoszą co najmniej 0,70 V. Nadal jest to znaczna różnica potencjałów, której odpowiada wartość $\Delta_r G$ ok. -135 kJ na 1 mol jonów mrówczanowych. Wskazuje ona na termodynamiczną tendencję do utleniania anionów mrówczanowych przez odczynnik Trommera.

Istotnym aspektem, który trzeba wziąć pod uwagę, jest fakt, iż tendencja do reaktywności układu, odzwierciedlana przez ujemną wartość termodynamicznej funkcji stanu – entalpii swobodnej reakcji, nie określa czasu przebiegu samorzutnego procesu chemicznego. Reakcje chemiczne o ujemnej wartości $\Delta_r G$, mogą przebiegać gwałtownie (np. reakcja sodu z wodą) lub bardzo wolno (np. procesy korozji, takie jak pokrywanie się patyną przedmiotów z miedzi).

Poglądowym przybliżeniem przedstawionej sytuacji jest możliwość przechodzenia różnymi szlakami pomiędzy dwiema dolinami górskimi. Wypadkowa różnica poziomów, konieczna do pokonania przez turystę, zależy tylko od wybranego punktu startowego i docelowego trasy

(funkcja stanu), zatem jest jednoznacznie określona już w chwili podjęcia decyzji o takiej, a nie innej wędrówce (analogia termodynamiczna). Jednakże czas do tego potrzebny nie może być bezpośrednio wydedukowany na podstawie danych o wysokości bezwzględnej dna każdej z dolin, gdyż będzie zależał od szczegółów ukształtowania terenu wzdłuż konkretnej wybranej ścieżki – nie ma więc cech funkcji stanu. Czas przejścia może wiązać się z pokonywaniem wielu szczytów i przełęczami napotykanymi na tej właśnie drodze, wskutek czego mniej wprawny turysta może nie osiągnąć celu (analogia kinetyczna).

Trudno zgodzić się z tezą [2], iż niezaobserwowanie reakcji Trommera świadczy o tym, że mrówczany potrzebują silniejszego utleniacza niż $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – tj. np. takiego, jak kompleks diaminasrebra(I) w próbie Tollensa – jeśli używana w tym celu argumentacja opiera się na wartościach potencjałów redoks, czyli jest natury termodynamicznej. A przecież dla przebiegającej samorzutnie próby Trommera wobec aldehydu mrówkowego w silnie zasadowym środowisku równanie reakcji sumarycznej ma podobną postać [5]:



zaś wyrażenie określające aktualną siłę elektromotoryczną ΔE niewiele się różni od opisu reakcji z anionem mrówczanowym, jeśli chodzi o jakościowy i ilościowy wpływ stężeń pary redoks oraz pH:

$$\Delta E = \Delta E^0 + 0,0295 \{ \log([\text{HCHO}] / [\text{HCOO}^-]) + \log[\text{OH}^-] \}$$

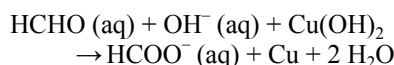
Wobec wartości potencjału standardowego układu redoks aldehyd mrówkowy/mrówczan w środowisku zasadowym: $E^0 = 1,07 \text{ V}$ [5], wartość standardowej siły elektromotorycznej, ΔE^0 wynosi tu 0,99 V. Przykładowo, dla jednostkowych aktywności reagentów organicznych oraz $\text{pH} = 13$ otrzymujemy: $\Delta E = 0,96 \text{ V}$ i $\Delta_r G = -185 \text{ kJ}$ na 1 mol drobin aldehydu.

Na gruncie termodynamicznym nie można uzasadnić braku reakcji jonów mrówczanowych z odczynnikiem Trommera, skoro dla tego samego typu reakcji, zachodzącej w eksperymencie z aldehydem mrówkowym, uzyskujemy zbliżone teoretyczne wartości ΔE lub $\Delta_r G$.

Ponadto, w cytowanym materiale [2] w kontekście silnych właściwości redukujących aldehydu mrówkowego wspomniane jest powstawanie w próbie Trommera również miedzi metalicznej. Sprawdźmy, co mówią dane termodynamiczne dla procesu redukcji $\text{Cu}(\text{OH})_2$ do metalicznej miedzi:



Reakcja sumaryczna z aldehydem mrówkowym zachodzi wtedy według schematu:



$$\Delta E = \Delta E^0 + 0,0295 \{ \log([\text{HCHO}] / [\text{HCOO}^-]) + \log[\text{OH}^-] \}$$

Wówczas $\Delta E^0 = 0,848 \text{ V}$, a więc ΔE i $\Delta_r G$ również będą podobnego rzędu, jak w poprzednich przypadkach.

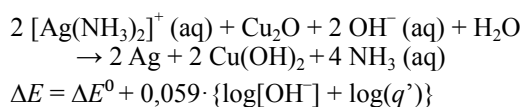


Wodorotlenek miedzi(II). Źródło: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/69/Cupric_hydroxide.JPG. Autor: Chemicalinterest, domena publiczna



Tlenek miedzi(II) jako minerał kupryt. Źródło: United States Geological Survey (USGS) – zdjęcia próbek z kolekcji minerałów Brigham Young University, Department of Geology, Provo, domena publiczna, <https://picryl.com/media/cuprite-usgs-mineral-specimens-445-54796b>, <https://picryl.com/media/cuprite-usgs-mineral-specimens-449-9fcd62>

Co więcej, autor [2] słusznie zwraca uwagę na eksperymentalny dowód właściwości utleniających odczynnika Tollensa wobec odczynnika Trommera. Amoniakalny kompleks srebra(I) redukuje się do Ag, utleniając tlenek Cu_2O do $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



W tym przypadku reakcja redoks zachodzi między dwiema parami redoks, dla których różnica potencjałów standardowych wynosi ok. 0,42 V, a odpowiadają jej wartości $\Delta_r G^0 \approx -81 \text{ kJ}$ oraz $K \approx 10^{14,2}$. Skoro obserwujemy proces samorzutny, spełniony jest warunek $\Delta E > 0$.

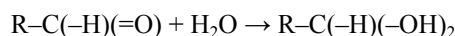
Widzimy jednocześnie, że przy utlenianiu mrówczanów tymi samymi odczynnikami przewidywana początkowa wartość ΔE też jest dodatnia i do tego ok. 2 razy większa. Przewidywania termodynamiczne dla obu reakcji wskazywałyby więc na znaczną przewagę produktów po ustaleniu się stanu równowagi. Próba Tollensa przebiega jednak powoli, natomiast próba Trommera nie zachodzi w żadnym widocznym stopniu [2-4]. Pomimo korzystnej tendencji do samorzutności reakcji mrówczanów z odczynnikiem Trommera, w warunkach realnego doświadczenia stan układu pozostaje więc daleki od osiągnięcia równowagi. **Bardziej przekonujące byłoby szukanie przyczyn odmiennej reaktywności w efektach kinetycznych, w tym w różnicach mechanizmów poszczególnych przemian chemicznych.**

Mechanizmy reakcji Tollensa i Trommera

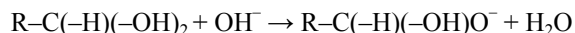
Dążąc do wyjaśnienia reaktywności albo braku reaktywności związku organicznego w próbach Tollensa

i Trommera napotykamy konieczność jednoczesnego zrozumienia ewentualnych różnic w mechanizmach tych przemian zarówno po stronie substancji organicznych, jak i nieorganicznych.

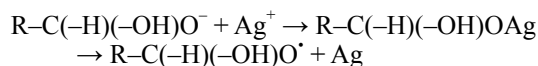
Co znamienne, dane na temat mechanizmów reakcji związków organicznych z odczynnikami Tollensa i Trommera w literaturze naukowej są zaskakująco ubogie [12, 14]. W dostępnych materiałach brak jest w ogóle zweryfikowanych informacji o mechanizmie utleniania jonów mrówczanowych w próbie Tollensa. Benet i in. [12] badali natomiast kinetykę reakcji Tollensa z wybranymi aldehydami (w tym metanalem) i zaproponowali następujący mechanizm tej przemiany:



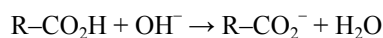
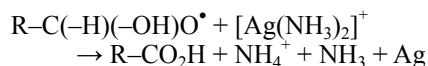
Jest to początkowy, szybki proces hydratacji aldehydu, prowadzący do diolu geminalnego. W środowisku zasadowym diol ten ulega przemianie w odpowiedni anion:



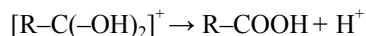
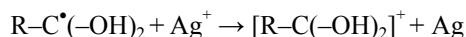
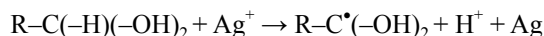
Kolejne etapy, obejmujące przeniesienie elektronów między anionem organicznym a rdzeniem atomowym srebra, przebiegałyby poprzez formy rodnikowe:



Występujący tu jon Ag^+ wg autorów [12] może być hydratowany lub w postaci kompleksu z amoniakiem. Dalsze etapy mogą obejmować przekształcenia [12]:



Dodajmy, że inni badacze [14] sugerowali etapy bez udziału powyższej formy anionowej związku organicznego, za to z wolnymi jonami Ag^+ :



Autorzy ci nie precyzują jednak losów odszczepionych protonów, które de facto musiałyby zostać przeniesione na drobinę zasady (czyli jon OH^-), ani nie uzasadniają przyjęcia niezdisocjowanej formy kwasu jako końcowego produktu.

Nasuwa się istotne pytanie o to, jak przebiega zerwanie wiązania C–H i zastąpienie go wiązaniem C–O w tworzącej się dalej strukturze anionu kwasu karboksylowego. Dla aldehydu mrówkowego jako substratu w miejsce fragmentu alkilowego „R” mielibyśmy atom wodoru i wzór produktu odpowiadałby anionowi mrówczanowemu: H-CO_2^- . W sytuacji użycia tegoż anionu jako substratu, to samo pytanie odnosiłoby się do mechanizmu powstania struktury węglanu lub wodorowęglanu, czyli HO-CO_2^- lub CO_3^{2-} .

Wiadomo, że dobrze rozpuszczalne w wodzie aldehydy, zdolne do utworzenia formy enolowej, dają pozytywny wynik próby Tollensa [2, 3]. Konieczność udziału formy enolowej była postulowana także w roboczych rozważaniach na temat mechanizmu próby Trommera [15], nieopartych niestety konkretnymi publikacjami naukowymi. Jednak na przykładach pozytywnych wyników prób Tollensa i Trommera dla aldehydu mrówkowego oraz Tollensa dla anionu mrówczanowego widzimy, że enolizacja nie jest wcale warunkiem bezwzględnym [2], skoro reakcjom tym ulegają drobiny zbudowane z pojedynczego atomu węgla. Przynajmniej w tych sytuacjach reakcje muszą przebiegać poprzez etapy z udziałem innych indywidualów chemicznych. Wszelkie wytłumaczenia muszą tu być dostosowane do budowy i reaktywności cząsteczki 1-węglowej.

Benet i in. [12] nieprzypadkowo podkreślają rolę wstępnego etapu z wytworzeniem diolu geminalnego oraz jego dalszej przemiany do anionu. Związki takie jak metanal, a także chloral, reagują z odczynnikiem Tollensa bardzo szybko już w temperaturze pokojowej. Są to jednocześnie aldehydy łatwo tworzące diole geminalne, czemu sprzyja środowisko zasadowe. Wolniej reagują etanal i wyższe aldehydy, ale szybkość przemiany wzrasta wraz z pH.

Faktem jest, iż w porównaniu z aldehydem mrówkowym, jony mrówczanowe ulegają próbie Tollensa zdecydowanie trudniej – reagują bardzo powoli w warunkach łaźni wodnej, zaś większą szybkość zaobserwowano dopiero po ogrzaniu próbówki płomieniem palnika [3]. Takie okoliczności przyspieszenia przemiany sugerują przede wszystkim efekt kinetyczny, a nie termodynamiczny. Czy zatem zastosowanie wobec jonów mrówczanowych odczynnika Trommera zamiast odczynnika Tollensa stwarza już na tyle niekorzystną kinetycznie sytuację, że reakcja w ogóle nie zachodzi?

Pojawiają się też inne pytania. Jak duże znaczenie dla różnic w szybkości reakcji ma obecność formy utlenionej

srebra jako rozpuszczalnego kompleksu amoniakalnego wobec występowania związków miedzi przede wszystkim w formie stałej? Jakie efekty kinetyczne wiążą się tu z przekształceniami otoczenia elektronowego oraz ligandowego rdzeni atomowych obu tych metali? Jaka jest faktyczna rola jonów OH^- w mechanizmach tych reakcji i czy mogłoby na przykład występować w którymś z etapów podobieństwo do reakcji Cannizzaro?

Z uwagi na skromne dane źródłowe i jednocześnie wiele niejasności, pojawiających się nawet w przypadku sugerowanych dotąd mechanizmów reakcji Tollensa, a zwłaszcza Trommera, z aldehydem mrówkowym oraz jonami mrówczanowymi, sami nie podejmujemy się ich postulowania bez możliwości oparcia się na większym zasobie rzetelnych, ilościowych wyników eksperymentalnych. Zapraszamy natomiast Czytelników do dyskusji i podzielenia się wiedzą, dostępnymi informacjami oraz własnymi spostrzeżeniami, które mogłyby rzucić światło na kinetyczne aspekty omawianych tu procesów redoks. Być może przybliżylibyśmy się do odpowiedzi na pytanie: dlaczego, pomimo korzystnych wartości parametrów termodynamicznych, nie zachodzi reakcja jonów mrówczanowych z odczynnikiem Trommera?

Podsumowanie

Obserwacje eksperymentów demonstrowanych na lekcjach chemii oraz w postaci dydaktycznych materiałów audiowizualnych uzmysławiają uczniom, że inicjacja oraz przebieg niektórych procesów chemicznych zachodzi bardzo szybko i z wyraźnym efektem energetycznym, np. reakcja metalicznego sodu z wodą. Na widoczne skutki innych doświadczeń należy z kolei poczekać przez pewien czas, a jeszcze w innych przypadkach uczniowie dowiadują się, że aby zainicjować reakcję, trzeba do układu doprowadzić energię, np. na sposób ciepła. Często podaje się w tym kontekście wysoce korzystną termodynamicznie reakcję tworzenia wody z pierwiastków w stanie gazowym, które mogą jednak pozostawać zmieszane bez żadnych oznak przebiegającej syntezy, podczas gdy tylko iskra wystarcza do wywołania eksplozji.

Aspekt energetyczny i czasowy splatają się w każdej reakcji chemicznej. Niestety, w dydaktyce nawet w ramach pojedynczego doświadczenia nie sposób na ogół poruszyć i wyjaśnić wszystkich powiązań czynników termodynamicznych i kinetycznych oraz podać opartej na niej, wyczerpującej interpretacji. W szczególności, dużym problemem może być jasne i zwięzłe wytłumaczenie uczniom przyczyn niezachodzenia jakiegos procesu.

Z pewnością na początkowym etapie nauczania chemii warto podkreślać niezależność parametrów termodynamicznych i kinetycznych reakcji chemicznych. Dobrą ilustracją tych różnic są właśnie przykłady potencjalnych przemian, oczekiwanych w oparciu o znaczną ujemną wartość entalpii swobodnej reakcji - wskazującą na zdecydowaną tendencję do samorzutności, lecz nieobserwowanych ze względu na ich niezwykle małą szybkość.

Istnieje wprawdzie piękny wyjątek od powyższej prawidłowości: reakcje opisywane przez teorię Marcusa, jednak jest to już wiedza na poziomie specjalizacji naukowej. W tym kontekście zacytujmy trafne refleksje dydaktyków [16, 17]: „Dobre reguły chemiczne są poprawne w ponad 90% przypadków, a zatem zasługują na swoje miejsce w nauczaniu wstępnym, w chemii ogólnej. Jednak nawet dobre zasady mają wyjątki, zaś wśród tych 10% wyjątków znajdują się niektóre z najciekawszych zagadnień. Warto o nich wspomnieć, lecz jeszcze nie nauczać na początkowym poziomie; z drugiej strony te wyjątki często obejmują fascynujące tematy z chemii na poziomie studiów wyższych oraz specjalizacji”.

Reaktywność substancji, samorzutność procesu, szybkość reakcji, efekty energetyczne a efekty cieplne, chwilowe podgrzanie reagentów w celu przyspieszenia reakcji a ciągle dostarczanie energii celem termodynamicznego wymuszenia procesu – to pojęcia i tematy stanowiące istotne pole minowe w nauczaniu chemii. Właśnie połączenie kontekstów termodynamicznych i kinetycznych czyni te zagadnienia tak podatnymi na trudności dydaktyczne. Przypadki takie stanowią więc wyzwanie dla nauczycieli i uczniów, ale jednocześnie zmuszają do uporządkowania niektórych ważnych pojęć chemicznych oraz sposobów ich prezentacji w szkole, aby sformułowany przekaz był logicznie spójny i wolny od nieprecyzyjnych „skrótów myślowych”.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Termodynamiczne aspekty reakcji redoks w roztworach wodnych*, Chemia w Szkole, 2025, nr 3, s. 13-21.
- [2] 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>
- [3] 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>
- [4] Kwas mrówkowy i próba Trommera oraz Tollensa, Portal Popularnonaukowy Biomist: <https://www.youtube.com/watch?v=ddjE5dksyE&t=793s>
- [5] Marian Langner, *Reakcje utleniania i redukcji w nauczaniu chemii*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1982.
- [6] Milton K. Snyder, *Chemia, struktura i reakcje*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1966.
- [7] Marcin Popkiewicz, Aleksandra Kardaś, Szymon Malinowski, *Szybki cykl węglowy, część 2: węgiel w oceanach*, dostępne online: <https://naukaoklimacie.pl/aktualnosci/szybki-cykl-weglowy-czesc-2-wegiel-w-oceanach-378>
- [8] Peter Wilam Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [9] Donald D. Wagman, William H. Evans, Vivian B. Parker, Richard. H. Schumm, Iva Hall, Sylvia M. Bailey, Kenneth L. Churney, Ralph L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1982, 2, Supplement No. 2, dostępne online: <https://srn.nist.gov/JPCRD/jpcrdS2Vol11.pdf>
- [10] Waldemar Ufnalski, *Równowagi chemiczne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- [11] *Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej*, praca zbiorowa pod red. Zbigniewa Galusa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1996.
- [12] William E. Benet, Gabriella S. Lewis, Louise Z. Yang, D. E. Peter Hughes, *The mechanism of the reaction of the Tollens reagent*, Journal of Chemical Research, 2011, 12, 675-677, dostępne online: <https://journals.sagepub.com/doi/epdf/10.3184/174751911X13206824040536>
- [13] Marek Orlik, *O siłach napędowych w przyrodzie – koncepcje, interpretacje i nieporozumienia*, Wiadomości Chemiczne, 2023, 77 (1-2), 1-34.
- [14] T. Ravi Prasad, B. Sethu Ram, T. Navaneeth Rao, *Potentiometric study of the kinetics of oxidation of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and n-butylaldehyde by ammoniacal silver nitrate*, Current Science, 1982, 51 (15), 749-751.
- [15] James Ashenurst, *Reducing sugars*, Master Organic Chemistry, dostępne online: <https://www.masterorganicchemistry.com/2017/09/12/reducing-sugars/>
- [16] Todd P. Silverstein, *Marcus theory: Thermodynamics CAN control the kinetics of electron transfer reactions*, Journal of Chemical Education, 2012, 89, 1159-1167.
- [17] Emeric Schultz, *Reflections catalyzed by an assault on a favorite principle*, Journal of Chemical Education, 2010, 87, 472-473.

Lakiery do paznokci lekami?

Nad lakierami do paznokci, które będą dostarczać leki nie tylko miescowo, ale też do organizmu, pracują biotechnolodzy z Politechniki Krakowskiej. Dzięki temu w przyszłości przy pomocy takich lakierów można będzie leczyć zarówno infekcje grzybicze, jak i ból czy stany zapalne.

Produkty do stylizacji paznokci od dłuższego czasu są nie tylko produktem kosmetycznym – przypominają naukowcy w informacji prasowej przesłanej PAP. Chociaż standardowe lakiery kolorowe zwykle nie mają właściwości leczniczych, to niektóre bazy pod lakier już tak, bo zawierają odżywcze składniki, jak keratyna, wapń, krzem, proteiny, które mają zwalczać łamliwość czy przebarwienia paznokci. Lakiery zawierające cyklopiroks mają z kolei właściwości przeciwgrzybicze. Produkty do paznokci zawierające mocznik lub pantenol są też skuteczne na stany zapalne czy tłuścić paznokci.

Studenci drugiego roku biotechnologii na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej – Iga Chodak i Kamil Jurek – pod opieką specjalistek uczelni w dziedzinie chemii organicznej i technologii leków pracują obecnie nad tym, by nadać lakierom nowe terapeutyczne funkcje. Ich zdaniem lakiery dostarczające leki mogą być bardzo ciekawą alternatywą dla obecnie stosowanych sposobów podawania leków.

– Płytką paznokcia, w odróżnieniu od skóry, stanowi barierę o charakterze hydrofilowym. Dzięki tej właściwości może stanowić interesującą drogę podania leków o działaniu miejscowym, ale też ogólnoustrojowym. Z literatury wynika, że substancje aktywne mogą przenikać do

ciała przez płytkę paznokciową nawet kilka dni, co stwarza możliwość opracowania lakierów umożliwiających stopniowe i kontrolowane uwalnianie leków ogólnoustrojowych, takich jak np. leki działające na ośrodkowy układ nerwowy – skomentowała cytowana w informacji prasowej dr hab. n. farm. inż. Jolanta Jaśkowska z Katedry Chemii i Technologii Organicznej na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej(...).

Młodzi badacze i ich opiekunowie skoncentrowali się na badaniu zastosowań lakierów jako systemów dostarczania leków przeciwgrzybiczych, przeciwbólowych i przeciwzapalnych. – Opracowano kilka prototypowych formułacji lakierów, które poddawane są testom z wykorzystaniem substancji czynnych o działaniu miejscowym, takich jak cyklopiroks, oraz substancji o potencjale działania ogólnoustrojowego, takich jak ibuprofen, naproksen czy nimesulid..

W przyszłości zespół planuje rozszerzyć badania o inne grupy substancji czynnych, co pozwoliłoby na zastosowanie terapeutycznych lakierów w leczeniu szerszego spektrum schorzeń.

Zdaniem krakowskich badaczy w pozornie prostych rozwiązaniach farmaceutycznych leży ogromny potencjał. Pomysły takie jak opracowanie lakieru, który może stać się innowacyjnym nośnikiem leku, otwierają drogę do tworzenia nowych terapii, nie tylko w zakresie dermatologii, ale też w wielu innych dziedzinach medycyny.

Źródło: Nauka w Polsce – PAP

Wydanie specjalne wersja elektroniczna

Plik PDF

20 zł

(w tym 8% VAT)



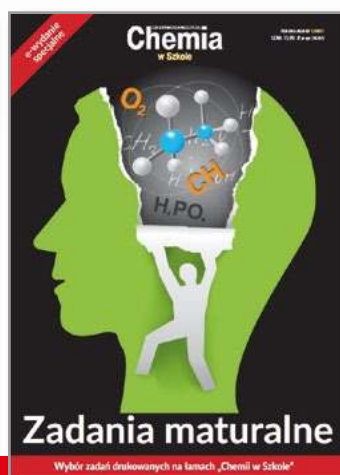
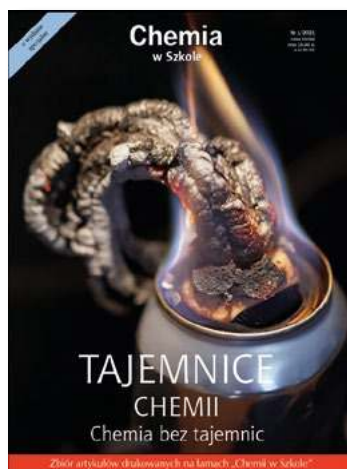
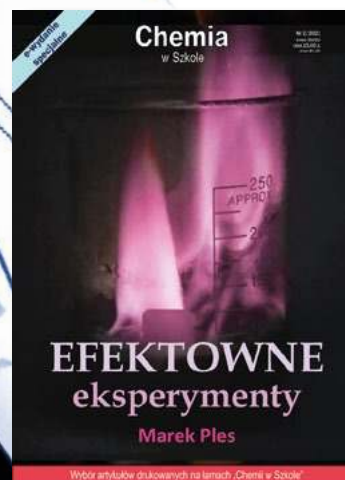
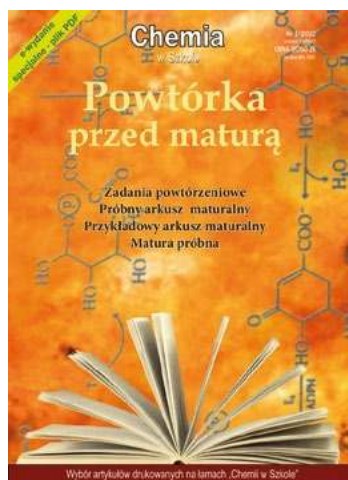
- ☛ **Magnez, miedź, cynk**
– rola w organizmach żywych
- ☛ **Żelazo** i jego kuzyni
- ☛ **Lantanowce i aktynowce**
– pokrewne pierwiastki?
- ☛ **Lit** – najlżejszy metal
- ☛ **Cyna i ołów** – znaczenie
i 15 doświadczeń

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

eprasa.pl 1327225113

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 1327225113