

Różne oblicza
fosforanów

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 3
maj/czerwiec 2020
346 (LXV) indeks 354562
CENA 27,50 zł
(w tym 8% VAT)

Nobel 2019

**Ogniwa
litowo-jonowe**

Doświadczenia:

**Heptatlenek
dimanganu
i burza w probówce**

Zadania

- powtórzeniowe przed maturą z chemii organicznej
- teoretyczne z II etapu 66. Krajowej Olimpiady Chemicznej



Chemia a rozwój ludzkości

Najważniejsze SUBSTANCJE



Tylko u nas!

Pod jednym adresem

www.aspress.com.pl

Prenumerata

w wersji drukowanej
– nie ponosicie
dodatkowych opłat
za przesyłkę!

E-Prenumerata

– pliki PDF – wysyłamy
bezpośrednio
na Twój komputer!

Roczniki archiwalne
w wersji drukowanej
– do wyczerpania nakładu...

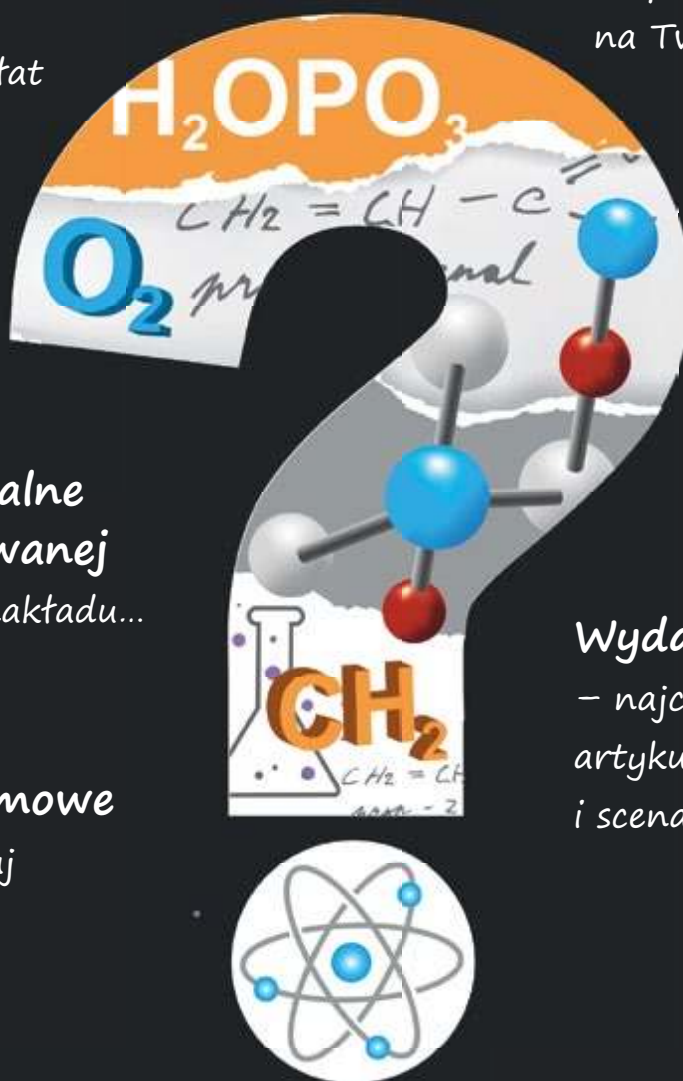
Wydania darmowe

– Zamów, Czytaj
i wiedz więcej!

Wydania specjalne

– najciekawsze zbiory
artykułów, zadań
i scenariuszy lekcji!

Wszystkie wydania od 2009 roku
w wersji PDF – bez ograniczeń!





Szanowni Państwo

W powszechnym chyba odczuciu przyznanie jesienią 2019 roku Nagrody Nobla naukowcom, którzy przyczynili się do opracowania masowo dziś stosowanych akumulatorów litowo-jonowych, było jedną z najlepiej uzasadnionych decyzji Komitetu Noblowskiego. Dzięki zespołowi Pana prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego z Wydziału Chemii UW powstało opracowanie, które polecamy naszym Czytelnikom nie tylko ze względu na jego merytoryczną zawartość, ale także dlatego, że wymieniona jest w nim postać Rachida Yazamiego, którego wkład w rozwój akumulatorów litowo-jonowych został ewidentnie pominięty przez Komitet Noblowski. Wszyscy, którzy interesują się Nagrodami Nobla, choćby tylko z chemii, wiedzą, że opisany w artykule przypadek nie jest odosobniony. Historia przyznawania Nagród Nobla to zatem nie tylko festiwal osób nagrodzonych, ale i gorycz Wielkich Nienagrodzonych. Przypomnijmy choćby inny, powszechnie znany przykład Jocelyn Bell Burnell, która jako doktorantka pierwsza zaobserwowała pulsary, lecz Nagrodę Nobla otrzymał jej przełożony, Anthony Hewish.

W obecnym numerze znajdują też Państwo syntetyczny przegląd substancji, które odegrały istotną rolę w historii ludzkości na kolejnych etapach jej rozwoju. Oczywiście na ten temat można napisać niejedną książkę, a zatem każdy zwięźliły wybór, taki jak dokonany przez Autorkę – Panią mgr inż. Annę-Marię Trybę, musi być do pewnego stopnia subiektywny. Myślę jednak, że zawarte w nim informacje mogą pomóc nauczycielom w przygotowaniu ciekawych lekcji. Z kolei Pani dr Joanna Kurek prezentuje syntetyczny przegląd połączeń tak ważnego pierwiastka jak fosfor w materii nieorganicznej i organicznej, ze szczególnym uwzględnieniem roli fosforanów.

Struktura związków chemicznych jest tak różnorodna, że potrafi zaskakiwać. Pan mgr Marek Ples w swoim kolejnym barwnym (pod każdym względem) opracowaniu opisuje mało zapewne znany w praktyce szkolnej, ale godny poznania tlenek Mn_2O_7 , tym bardziej że doświadczenia z nim są naprawdę efektowne.

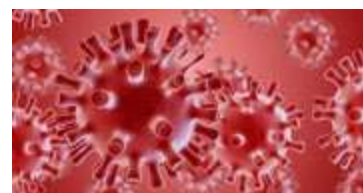
W codziennej praktyce szkolnej z pewnością pożyteczny okaże się zestaw zadań powtórzeniowych przed maturą, tym razem z chemii organicznej, przygotowany przez zespół Pani dr Małgorzaty Krzeczowskiej z Uniwersytetu Jagiellońskiego. Historię 66. Krajowej Olimpiady Chemicznej kończą prezentowane w tym numerze zadania teoretyczne z II etapu, ponieważ III etap został odwołany z powodu pandemii COVID-19...

Życzę Państwu przyjemnej lektury

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Nowe superciężkie pierwiastki
- Nowe świecące rośliny
- Azot w marsjańskim meteorycie
- Nanocząstki w walce z wirusem SARS-Cov-2

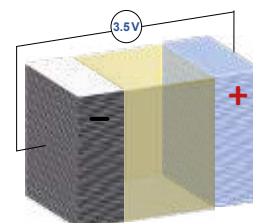


6 Nobel z chemii 2019

– ogniwa litowo-jonowe

• Andrzej Czerwiński, Bartosz Hamankiewicz, Dominika Buchberger

Kryzysy energetyczne, rozwój elektroniki, wyczerpywanie zasobów energetycznych oraz zagrożenia ekologiczne spowodowały, że nakłady na poszukiwanie nowych typów ogniw i ich praktyczne zastosowania z każdym dziesięcioleciem ulegały zwielokrotnieniu.



11 Różne oblicza fosforanów • Joanna Kurek

Spośród wielu powszechnie występujących pierwiastków, takich jak: tlen, węgiel, wodór, siarka, krzem, magnez, cynk, żelazo, na uwagę zasługuje też fosfor. Występuje on zarówno w związkach nieorganicznych, jak i organicznych, stanowiąc ważnych składnik żywych organizmów.



36 Substancje o największym znaczeniu dla historii ludzkości

• Anna-Maria Tryba

Historię naszej cywilizacji możemy rozpatrywać na wiele sposobów. W tej historii znaczącą rolę odgrywały odkrycia różnych naturalnych substancji, ich przekształcanie i znajdowanie dla nich praktycznych zastosowań.

Metodyka i praktyka szkolna

16 Wybrane zagadnienia z chemii organicznej.

Zadania powtórzeniowe przed maturą – cz. 2.

• Sara Burtan, Anna Kacizak-Domagala, Paulina Korzeniowska, Justyna Łagosz, Marlena Łodyga, Małgorzata Krzeczowska

46 Heptatlenek i burza w probówce

• Marek Ples

Chciałbym przybliżyć Szanownemu Czytelnikowi pewną łatwą do otrzymania, a jednocześnie ciekawą z powodu swojej niestabilności i wysokiej reaktywności chemicznej substancję, przy użyciu której możemy przeprowadzić wiele bardzo efektownych doświadczeń.

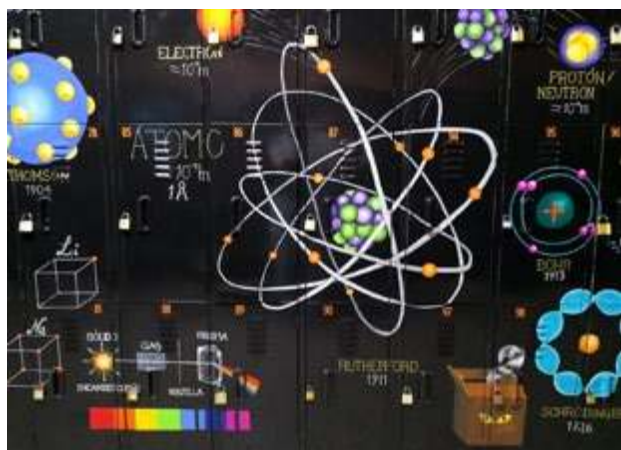


Olimpiady i konkursy

37 66. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap II. Zadania teoretyczne

• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Nowe **superciężkie** pierwiastki



W najnowszej wersji układu okresowego pierwiastków wypełnionych jest siedem okresów, a ostatnim pierwiastkiem 7. okresu jest oganesson (Og) o liczbie atomowej 118. Fizycy i chemicy oczywiście marzą o tym, aby rozpocząć rozbudowę ósmego okresu, tym bardziej że spodziewają się potwierdzenia istnienia „wyspy” stabilnych superciężkich jąder atomowych, występującej po „półwyspie stabilności” na znanym diagramie zależności między liczbą protonów i liczbą neutronów w jądrach atomowych. Należy podkreślić, że jądra znanych dziś superciężkich pierwiastków są bardzo nietrwałe – dla nihonu ($Z = 113$) czas połowicznego rozpadu wynosi ok. 8 sekund, a dla wspomnianego wyżej oganessonu – zaledwie ok. 0,7 milisekundy. Od dawna jednak teoretyczne prace sugerują, że już nieco ponad oganessonem powinny znaleźć się wybitnie trwałe jądra atomowe – „podwójnie magiczne”, tzn. mające magiczne liczby zarówno protonów, jak

neutronów. Dążenie do syntezy superciężkich pierwiastków nie jest tylko projektem samym w sobie, ale ma swoje uzasadnienie w zamiarze otwarcia nowego rozdziału w charakterystyce reakcji chemicznych z ich udziałem.

Oczywiście zasadniczym problemem w syntezie superciężkich pierwiastków, która polega na fuzji lżejszych jąder, jest pokonanie znacznej energii ich odpychania. Problem ten jest tym bardziej kluczowy, że synteza *jednego atomu* nowego pierwiastka może trwać dłużej niż... *trzy miesiące*. Uzasadnione jest więc optymalizowanie procesu fuzji jądrowej poprzez dogłębne rozpoznanie sił odpychania.

Ostatnio japońscy fizycy z laboratorium Riken zmierzili owe oddziaływania wystrzelając małe jądro atomowe (neonu, magnezu lub wapnia) w kierunku znacznie większego (kiuru lub uranu). W ten sposób odkryli, że największy wkład do energetycznej bariery odpychania ma deformacja większego jądra atomowego, które ma kształt piłki do rugby. Efektywną strategią wydaje się więc uderzanie właśnie małym jądrem atomowym w bok zdeformowanego dużego jądra atomowego. Optymalna energia mniejszego jądra atomowego powinna być zatem wyznaczana na podstawie pomiaru bariery odpychania większego jądra atomowego. W istocie jest to propozycja nowej metody optymalizacji procesu fuzji jąder atomowych. Choć rozważania te są dziś jeszcze teoretyczne, badacze z Riken zamierzają wkrótce podjąć próby syntezy pierwiastków o liczbach atomowych 119 i 120, z nadzieją, że w ciągu jednej lub dwóch dekad osiągną wyspę stabilności, choć... nie mają pewności co do jej położenia. Czy nie przypomina to poszukiwań powieściowej Wyspy Skarbów?

[1] <https://phys.org/news/2020-04-superheavy-elements-eighth-period-periodic.html>

[2] https://www.riken.jp/en/research/labs/rnc/superhvy_elem/superhvy_elem_prod/index.html

[3] https://www.nishina.riken.jp/labo/superheavy_e.html

Azot w marsjańskim meteorycie

Dopóki nie powiedzie się pierwsza załogowa misja na Marsa, jesteśmy zdani na domysły i pośrednie przesłanki o ewentualnym istnieniu życia na tej planecie, nawet jeśli nie obecnie, to może na wczesnym etapie jej historii. Wtedy, jak sugeruje część badaczy, Mars był podobny do dzisiejszej Ziemi pod względem panujących na nim warunków. Istnieją też poglądy, że na początku istnienia Układu Słonecznego Mars pokryty był wręcz ogromnymi ilościami materii organicznej pochodzącej z meteorytów czy komet. Wśród zawartych w tej materii „życiodajnych” pierwiastków szczególne miejsce zajmuje oczywiście azot, w naszych warunkach – składnik aminokwasów, a zatem i białek. Ponadto ważną częścią dynamiki naszej przyrody jest obieg w niej azotu i jego związków – cykl azotowy.

Wysłannikiem z przeszłości stał się znaleziony na Antarktydzie w 1984 roku, pochodzący z Marsa meteoryt ALH84001, który opuścił tę planetę ok. 16 mln lat temu, ale sam liczy sobie 4 mld lat, „pamięta” zatem początki formowania się planet Układu Słonecznego – jest to tzw. okres noachijski w historii Marsa (wiek Ziemi szacowany jest na 4,5 mld lat). Dzięki postępom w technikach badawczych, a w tym przypadku – w wyniku zastosowania spektroskopii XANES (oznacza to w polskim tłumaczeniu badania pochłaniania promieniowania rentgenowskiego w pobliżu konstrukcji brzegowej) dopiero niedawno odkryto w tym meteorycie organiczne związki azotu, co zarazem stało się



dowodem na istnienie samego tego pierwiastka na Czerwonej Planecie.

Przedtem wykryto w tym meteorycie węglany, które wcześniej pozostawały rozpuszczone w niejasnego pochodzenia bardzo zasolonej marsjańskiej cieczy. Niestety, ewidentnych śladów życia biologicznego, np. bakterii, dotychczas w tym materiale nie znaleziono. Musimy więc jeszcze poczekać na rozwiązanie zagadki ewentualnego życia na Marsie...

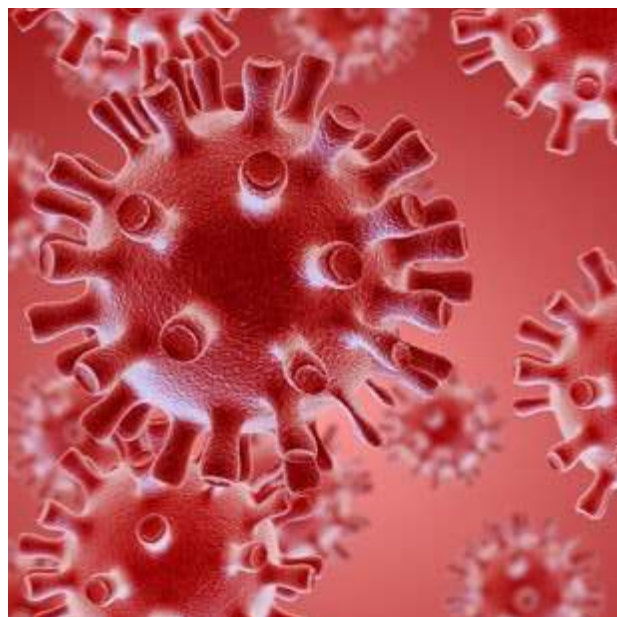
[1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-kosmos/astronomia/news-wykryto-azot-w-marsjanskim-meteorycie,nld,4476627>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15931-4>

Nanocząstki w walce z wirusem SARS-CoV-2

W intensywnych poszukiwaniach metod walki z pandemią COVID-19 wypróbowywane są różne od dawna znane i nowsze leki, podawane na ogół w sposób tradycyjny, ale trwają także intensywne badania nad wprowadzaniem ich do organizmu z wykorzystaniem nanotechnologii. Celem jednej z modelowych terapii, testowanej na myszach, jest opanowanie rozregulowanej odpowiedzi układu immunologicznego, określanej jako burza cytokinowa, za pomocą nanorobotów dostarczających precyzyjnie lek do uszkodzonych tkanek. Kluczowym składnikiem jest ważny naturalny nukleozyd – adenozyina, endogenny immunomodulator, stosowana także jako lek rozszerzający naczynia krwionośne. Drugim składnikiem był skwalen – naturalny, endogenny lipid, zawarty w tłuszczu wątroby rekina, ale także w płaszczu lipidowym ludzkiej skóry.

Otoczone cząsteczkami alfa-tokoferolu w sposób tworzący kapsułkę, cząsteczki tych związków zostały wstrzyknięte myszom pozostającym w stanie zapalnym przypominającym burzę cytokinową. Po czterech tygodniach zaobserwowano, iż w płucach i w nerkach obniżył się poziom kluczowej cytokiny prozapalnej i jednocześnie wzrósł poziom cytokiny przeciwzapalnej – interleukiny-10. Ten swoisty „koktajl” dwóch leków okazał się bardziej skuteczny niż każdy z nich zastosowany osobno. O znaczeniu tych wyników świadczy to, że opublikowano je w prestiżowym czasopiśmie *Science*. Oczywiście nie wiadomo jeszcze, czy taka terapia sprawdzi się u ludzi.



[1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-koronawirus/strona-glowna/news-nanocząstki-opanują-burze-cytokinowa-podczas-covid-19,nld,4467730>

[2] <https://advances.sciencemag.org/content/early/2020/04/27/sciadv.aaz5466.abstract>

Nowe świecące rośliny

Przynajmy od razu, że wytworzenie świecącej na zielono rośliny nie jest najnowszym pomysłem, ponieważ dokonali tego w 2017 roku badacze z Massachusetts Institute of Technology [1]. Wbudowali oni w roślinną tkankę rukwi wodnej nanocząstki zawierające lucyferynę i enzym lucyferazę (idea zapożyczona z robaczek świecących) oraz koenzym A, umożliwiający usuwanie ubocznych produktów katalizacyjnego utleniania lucyferyny. Niestety tak spreparowane rośliny świeciły najwyżej przez 4 godziny i projekt ostatecznie zarzucono. Ostatnio okazało się jednak, że w tajemnicy kontynuowano go na zlecenie pewnej rosyjskiej firmy, co zakończyło się sukcesem w postaci takiego – tym razem genetycznego – zmodyfikowania rośliny, aby świeciła ona przez cały czas swojego życia. Źródłem odpowiedniego materiału genetycznego stało się DNA bioluminescencyjnego grzyba wprowadzonego do tytoniu (jako rośliny). Dzięki temu kwas kawowy (obecny we wszystkich roślinach) ulega przemianie w lucyferynę, która staje się źródłem widzialnego światła.

Czy jednak można wyobrazić sobie zastosowanie takiej rośliny, emitującej piękne zielone światło, inne niż efektowna domowa dekoracja w doniczce? Oczywiście, taki kwiatek nie będzie tani i zapewne celem firmy są oczekiwane wysokie przychody, zapewnione przez bogatych klientów marzących o zadziwieniu otoczenia taką naturalną lampką. Jednak istnieje też bardziej ambitny pomysł, aby w przyszłości świecące rośliny oświetlały ulice miast, zastępując przynajmniej częściowo tradycyjne oświetlenie, do którego energia czerpana jest głównie z niekorzystnego dla środowiska spalania paliw kopalnych. Ale czy świecące rośliny nie będą potrzebowały z kolei więcej wody do podlewania?

[1] <http://news.mit.edu/2017/engineers-create-nanobionic-plants-that-glow-1213>

[2] <https://menway.interia.pl/obycza/nauka/news-luminescencyjne-rosliny-swiecaczungla-zastapi-latarnie,nld,4489231>

[3] <https://www.intelligentliving.co/mushrooms-dna-plants-glow/>

[4] <https://www.goodnewsnetwork.org/researchers-make-plants-that-glow-sustainably/>

[5] <https://www.nature.com/articles/s41587-020-0500-9>



Nobel z chemii 2019

– ogniwa litowo-jonowe

Królewska Szwedzka Akademia Nauk zdecydowała przyznać Nagrodę Nobla z chemii w roku 2019 za rozwój akumulatora litowo-jonowego.



John B. Goodenough (1922), M. Stanley Whittingham (1941), Akira Yoshino (1948)
Źródło: © Nobel Media. Photo: A. Mahmoud

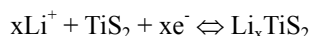
Dzień 9 października 2019 roku stał się świętem dla wielotysięcznej rzeszy badaczy zajmujących się elektrochemią, a w szczególności ogniwami litowymi, wynalazkiem z ostatnich dekad, który przebojem opanował prawie wszystkie dziedziny nauki i techniki. W tym to dniu ogłoszono, że Nagrodę Nobla z chemii w roku 2019 otrzymują badacze John B. Goodenough z USA, M. Stanley Whittingham z Wielkiej Brytanii oraz Akira Yoshino z Japonii za wynalezienie i konstrukcję akumulatora litowo-jonowego.

Andrzej Czerwiński, Bartosz Hamankiewicz, Dominika Buchberger

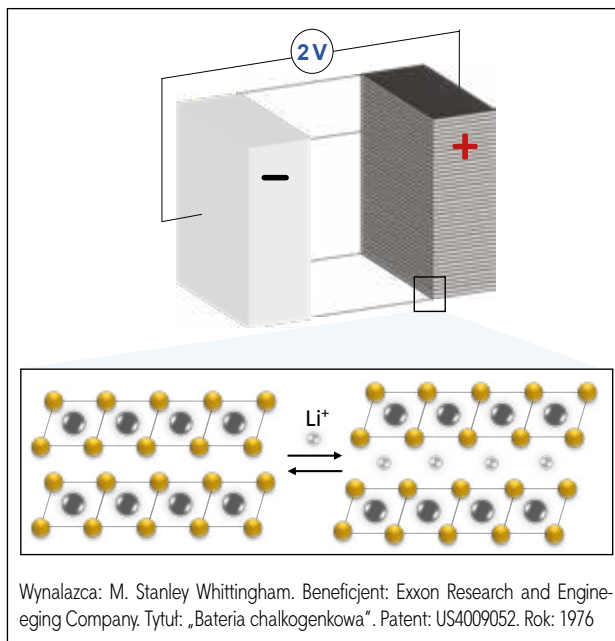
Większość idei i konstrukcji do dzisiaj stosowanych na szeroką skalę ogniw powstała już przeszło 100 lat temu. Konstrukcje te są ulepszane poprzez wprowadzanie nowych materiałów i opracowywanie nowych technologii produkcji tych ogniw. Ostatnie kryzysy energetyczne, rozwój elektroniki, wyczerpywanie zasobów energetycznych oraz zagrożenia ekologiczne spowodowały, że nakłady na poszukiwanie nowych typów ogniw i ich praktyczne zastosowania z każdym dziesięcioleciem ulegały wielokrotnieniu. W latach 80-tych rozwój przenośnej elektroniki (np. kamery wideo, notebooki, telefony komórkowe) doprowadziły do rosnącego zapotrzebowania na akumulatory o zwiększonej pojemności przy mniejszych rozmiarach i masie (a więc dużej energii właściwej – Wh/kg). Konwencjonalne akumulatory, takie jak aku-

mulatory ołowiowo-kwasowe i niklowo-kadmowe oraz wprowadzone na rynek w 1989 roku niklowo-wodorkowe niedostatecznie spełniały te wymagania. Wynikało to nie tylko z masy stosowanych reagentów, ale także z faktu zastosowania w nich elektrolitów wodnych, gdzie proces elektrolitycznego rozkładu wody teoretycznie przebiega już przy napięciu 1,21 V [1]. Ze względu na nadnapięcia wydzielania wodoru i tlenu na stosowanych materiałach elektrodowych napięcie rozkładu wody jest często wyższe i np. w przypadku akumulatorów ołowiowo-kwasowych osiąga nawet wartość 2,16 V. Eliminacja wody z ogniw poprzez np. zastosowanie elektrolitów niewodnych, umożliwiłaby osiągnięcie napięcia baterii przekraczające nawet 3 V. W rezultacie powstała potrzeba nowego rodzaju ogniw, którego podstawą byłyby lepsze materiały elektrodowe oraz elektrolit na bazie niewodnych rozpuszczalników.

W drugiej połowie ubiegłego stulecia opracowano nieodwracalne ogniwo litowe mające szerokie zastosowanie m.in. w rozrusznikach serca [2]. Wiele lat starano się opracować odwracalny układ Li/Li^+ w rozpuszczalnikach organicznych, który byłby podstawą wydajnie ładowalnego ogniwa zdolnego do pracy w cyklach wielokrotnie powtarzanych. W celu skonstruowania praktycznego ogniwa drugiego rodzaju (odwracalnego) należało dobrać dwie elektrody, które cechowałyby dobrą odwracalność zachodzących procesów. Ogniwo to miało być obiecującym źródłem zasilania urządzeń mobilnych, trakcyjnych i innych urządzeń, w których istotnym parametrem jest wysoka energia właściwa. Jak wiadomo w celu opracowania praktycznego ogniwa drugiego rodzaju należy dobrać dwie elektrody, które cechowałyby dobrą odwracalność. Postęp w pracach nad anodą i katodą w ogniwie litowym poczyniono dopiero pod koniec ubiegłego wieku i ładowalne akumulatory litowe dopiero od niedawna są na szerokiej skale obecne na rynku. Pierwszym kluczowym momentem w rozwoju ogniw litowo-jonowych było opracowanie odwracalnej katody (Rys. 1). Dokonał tego M. Stanley Whittingham, który jako materiał katodowy zastosował siarczek tytanu (IV) [3-5]. Związek ten jest przewodnikiem elektrycznym, może reagować z litem w sposób odwracalny (lit wbudowuje się w strukturę siarczku i przyjmuje postać interkalowaną) oraz ma dużą dyfuzję własną litu w kryształ (pośród innych siarczków warstwowych). Proces interkalacji litu obrazuje poniższe równanie:



To zachowanie związane jest ze strukturą materiału nośnika (TiS_2). Podczas rozładowania ogniwa jony litowe wnikające do nośnika kompensują powstałą podczas pracy ogniwa zmianę ładunku matrycy na skutek napływu elektronów i jednocześnie zmiany wartościowości metalu (tytanu). W tym przypadku, w strukturze tej występują warstwy lub kanaliki, w które może być inkorporowany jon litu – „gość” z niewielkimi zmianami strukturalnymi matrycy. Układy te nie mają praktycznie limitu na liczbę ładowań/rozładowań, ponieważ nie powodują znacznych zmian w strukturze lub właściwościach elektrycznych nośnika. W wielu sytuacjach ruchliwość (mobilność) w nośniku jest wystarczająco dobra, a więc polaryzacja stężeniowa w takim ogniwie nie



Rys. 1 Opracowanie pierwszego ogniwa litowo-jonowego.

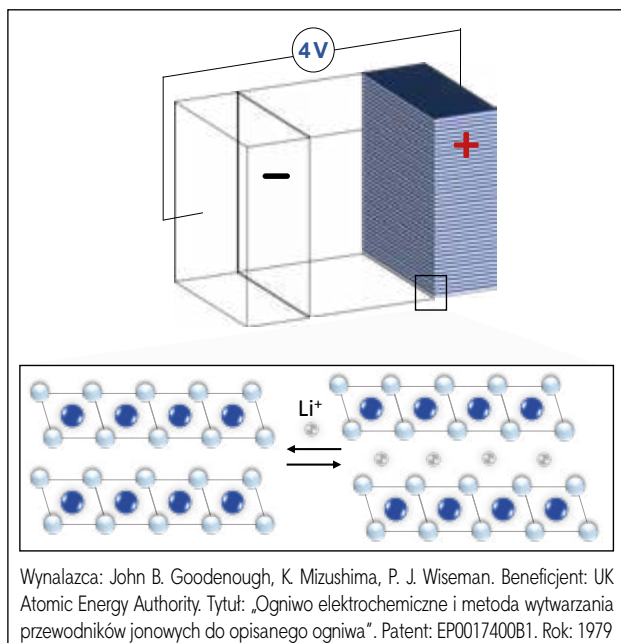
powinna być duża. Można zatem uzyskiwać duże wartości gęstości prądu. Przy pełnym nasyceniu nośnika TiS_2 interkalowanymi jonami litu odległość pomiędzy warstwami tytanu-siarczkowymi zwiększa się tylko o 10%. Pomimo „przełamania bariery” w poszukiwaniu materiałów katodowych ogniw litowo-jonowych, siarczki metali stosowane do interkalowania jonów litowych nie spełniały jeszcze wszystkich oczekiwanych wymagań pod względem pojemności i mocy akumulatora.

Znacznym postępowaniem w rozwoju materiałów katodowych były prace Johna B. Goodenougha, który na miejsce siarczków zaproponował tlenki metali przejściowych (1979) [6,7]. Były to głównie litowe tlenki kobaltu, niklu i manganu. Ten typ związków (zwłaszcza LiCoO_2) w obecnej chwili dominuje w stosowanych rozwiązaniach ogniw litowo-jonowych (Rys. 2). O zastosowaniu konkretnego tlenku metalu decyduje jego cena, pojemność elektryczna oraz toksyczność. Najlepszym pod względem pojemności i stabilności okazał się tlenek kobaltu, ale jest on najdroższy i najbardziej toksyczny. Najtańszym jest tlenek



Źródło: © Nobel Media.
Photo: A. Mahmoud

Michael Stanley Whittingham urodził się w Nottingham (Wielka Brytania) w 1941 roku. Ukończył Stamford School w Lincolnshire (1960). Licencjat (1964), magisterium (1967) oraz doktorat (1968) w dziedzinie chemii zdobył na Uniwersytecie Oksfordzkim. Staż podoktorski rozpoczął na Uniwersytecie Stanforda (USA). W 1971 dostał propozycję pracy jako chemik ciała stałego w firmie Exxon Research & Engineering, gdzie rozpoczął pracę w 1972 roku. W latach 1984-1988 pracował w firmie Schlumberger. W 1988 został profesorem na Uniwersytecie Binghamton, gdzie obecnie jest dyrektorem Północnowschodniego Centrum Chemicznego Magazynowania Energii (NECCES). Współprzewodniczył również Departamentowi Energii Stanów Zjednoczonych w dziale Chemicznego Magazynowania Energii. Jest założycielem czasopisma Solid State Ionics. W 1972 roku prowadził pracę w firmie Exxon nad dwusiarczkami metali przejściowych. Podczas tych badań opracował pierwszą baterię litowo-jonową drugiego rodzaju z wykorzystaniem dwusiarczku tytanu i metalicznego litu. Za ten wynalazek 9 października 2019 roku otrzymał współdzieloną z J.B. Goodenoughem oraz A. Yoshino Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.



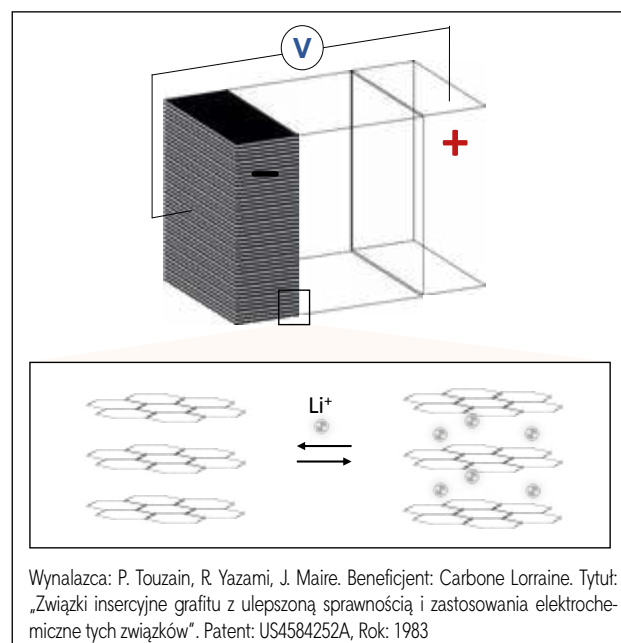
Rys. 2 Opracowanie katody do ogniwa litowo-jonowego o wysokim napięciu pracy.

manganu, ale on z kolei ma najniższą pojemność elektryczną. W związku z powyższym, w obecnej chwili, jako katody stosuje się tlenki mieszane, a stosunek metali Ni, Mn, Co (NMC) decyduje o właściwościach i cenie katody. Bardzo często używa się mieszanego litowego tlenku NMC w proporcjach metali 1:1:1, ze względu na jego dobrą stabilność pracy, dobrą pojemność oraz zadowalającą cenę. Obecnie bliskie komercjalizacji są również systemy NMC o proporcjach metali 6:2:2, 8:1:1 oraz 2:6:2. Rozważane są również układy o minimalnej ilości kobaltu, w celu dalszego obniżenia ceny ogniwa. Materiały o tych proporcjach metali przejściowych wykazują zwiększoną pojemność lub napięcie ogniwa.

Do konstrukcji ogniwa litowo - jonowego jako anodę stosowano metaliczny lit lub jego stopy, które nie spełniały jednak oczekiwań badaczy. Głównym problemem była niska trwałość elektrody w czasie cykli ładowania – rozładowania ogniwa. Przyczyniały się do tego sukcesywnie narastające na anodzie w czasie cyklowania dendryty, na których powstająca w reakcji z elektrolitem warstwa pasywna po pewnym czasie blokowała część metalu – litu

od strefy reakcyjnej. Ogniwo przez to traciło z każdym cyklem swoją pojemność. Dodatkowo, niekontrolowany wzrost dendrytów, których krzewiasta struktura z czasem niebezpiecznie zbliżała się do powierzchni katody, rodziło groźne ryzyko zwarcia ogniwa, a nawet jego zapłonu.

Problem ten próbowano rozwiązać poprzez zmianę składu elektrolitu i udało się to częściowo, ale ciągle wyniki były niezadowalające. Ogniwo „wytrzymało” zaledwie niewiele ponad 100 cykli ładowania-rozładowania. W rezultacie poszukiwano innych rozwiązań. Pomimo pokonania podstawowych przeszkód w cyklicznym funkcjonowaniu ogniwa litowo-jonowego ciągle brakowało w jego konstrukcji efektywnie działającej anody. Ostatecznie najlepszym rozwiązaniem okazało się elektrochemiczne interkalowanie litu w graficie opisane po raz pierwszy w 1982 roku, które polega na wnikanii litu w przestrzenie między warstwy grafitu, bez modyfikacji struktury nośnika węglowego [8-10]. Utleniony lit bez większego trudu opuszczał matrycę grafitową przechodząc do roztworu w postaci jonów Li^+ (Rys. 3).



Rys. 3 Opracowanie pierwszej bezpiecznej anody o potencjale bliskim metalicznego litu do ogniwa litowo-jonowego.



Źródło: University of Texas at Austin

John Bannister Goodenough urodził się w amerykańskiej rodzinie w Jenie (Niemcy) w 1922 roku. W czasie II Wojny Światowej służył w US Army jako meteorolog. Studia wyższe rozpoczął na Uniwersytecie w Chicago, gdzie w 1952 roku uzyskał doktorat z fizyki. Następnie został naukowcem w MIT's Lincoln Laboratory (USA) pracującym nad pamięcią RAM, gdzie rozwijał koncepcję efektu Jahn-Tellera w tlenkach metali. Te prace doprowadziły do powstania zasad superwymiany magnetycznej w materiałach, znanych jako zasady Kanamori-Goodenougha. W 1976 roku został kierownikiem Laboratorium Chemii Nieorganicznej na Uniwersytecie Oksfordzkim (Wielka Brytania), gdzie rozpoczął pracę nad odwracalną ekstrakcją jonów litowych w warstwowym materiałach tlenkowych o strukturze Li_xMO_2 . W 1979 roku jako pierwszy opracował lekką katodę (4 V vs. Li^+/Li) na bazie tlenku kobaltu (Li_xCoO_2) o wysokiej gęstości energii. Od 1986 roku jest profesorem na Uniwersytecie Teksaszkim w Austin (USA), gdzie wciąż pracuje. Za wynalezienie odwracalnej katody do ogniwa litowo-jonowego 9 października 2019 roku otrzymał współdzieloną z A. Yoshino oraz S.M. Whittinghamem Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Jest najstarszym noblistą w historii.

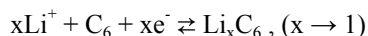


Źródło: Wikimedia Commons, RudolfSimon.

Rachid Yazami jest twórcą pomysłu zastosowania grafitu jako matrycy dla atomów litu w celu uzyskania prawidłowego (bezpiecznego) funkcjonowania anody w ogniwach litowo-jonowych. Szwedzka Królewska Akademia Nauk nagrodziła J.B. Goodenougha oraz M.S. Whittinghama za katody oraz A. Yoshino za pierwszy działający i bezpieczny prototyp, ale pominęła znaczenie pracującej anody grafitowej wynalezionej przez R. Yazamiego. Sam Rachid Yazami krótko po ogłoszeniu werdyktu powiedział: „Myślę, że [komitet] musiał podjąć decyzję, bardzo trudną decyzję, pomiędzy Whittinghamem [a mną], tylko zgaduję.” I z uśmiechem dodał: „Gratuluję mu, co mogę powiedzieć? Bardzo sobie współczuję.” [14] R. Yazami pogratulował wszystkim trzem odbiorcom nagrody.

Twórcą pomysłu zastosowania tego zjawiska w celu uzyskania prawidłowego funkcjonowania anody litowej w ogniwach jest Marokańczyk Rachid Yazami, który jednak nie został uwzględniony wśród Laureatów Nagrody Nobla. Komisja Noblowska uwzględniła wkład Whittinghama i Goodenougha w postaci opracowania koncepcji ogniwa oraz katody. Natomiast Yoshino został doceniony za konstrukcję pierwszego działającego prototypu i propozycje innych węglowych materiałów anodowych. Pominęto zatem znaczenie opracowania anody grafitowej wynalezionej przez Yazamiego.

Reakcję redukcji i utleniania litu wraz z jego wnikaniem do grafitu można opisać następująco:

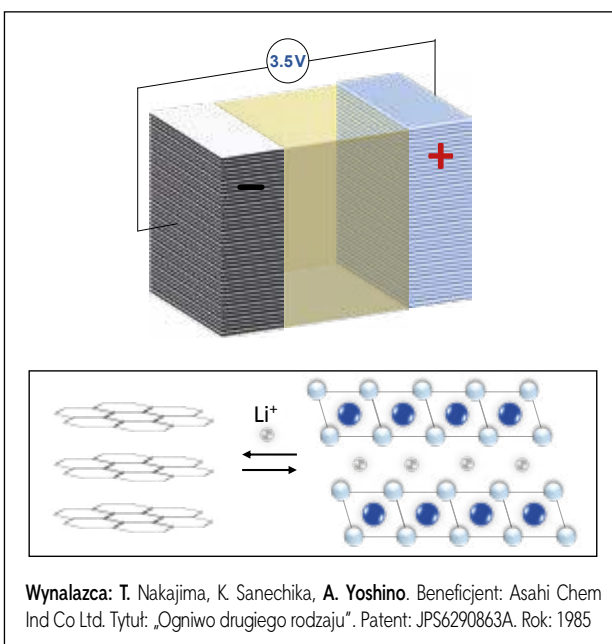


Oprócz grafitu jako matrycy stosuje się także inne nośniki jak np. amorficzny (bezpостaciowy) węgiel lub krzem i jego związki.

Japończyk Akira Yoshino jest osobą, która „powiązała” powyższe odkrycia do konstrukcji ogniwa litowo-jonowego o charakterze komercyjnym (Rys. 4). Swoją pracę nad pierwszą baterią litowo-jonową rozpoczął w 1981 roku [11]. Początkowo przy konstrukcji elektrody ujemnej (anody) zamiast grafitu zastosował poliacetylen – elektroprzewodzący polimer. Wcześniej w 2000 roku za badania przewodzących polimerów m.in. poliacetyleny,

Nagrodę Nobla z chemii otrzymali Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger, oraz Hideki Shirakawa [12].

Ze względu na niską pojemność elektryczną oraz problemy z niestabilnością poliacetyleny Yoshino skorzystał z innych anodowych materiałów węglowych o określonej strukturze krystalicznej (koks węglowy). Wykorzystując tlenek litowo-kobaltowy (LiCoO_2) jako dodatni materiał elektrodowy wyprodukował w 1985 r. pierwszy prototyp ogniwa skomercjalizowany na początku lat 90-tych przez firmę Sony (1991) oraz A&T Battery (1992). Tak powstała współczesna bateria litowo-jonowa. W prototypie tym, w celu prawidłowego funkcjonowania i podniesienia bezpieczeństwa pracy baterii, Yoshino opracował wiele rozwiązań konstrukcyjnych i technologicznych jak np. spiralnie nawinięte elektrody w celu zapewnienia dużej powierzchni reakcyjnej i umożliwienia rozładowania wysokim prądem. Tego typu rozwiązanie jest wykorzystywane w bateriach stosowanych w pojazdach elektrycznych np. Tesli, w której znajduje się kilka tysięcy takich cylindrycznych ogniw o wymiarach 18x600 mm.



Rys. 4 Opracowanie pierwszego prototypu ogniwa litowo-jonowego do zastosowania komercyjnego.



Źródło: www.epo.org

Akira Yoshino urodził się w Suita (Japonia) w 1948 roku. Ukończył Kitano High School w Osace (1966). Studia inżynierskie (1970) oraz magisterskie (1972) w dziedzinie inżynierii zdobył na Uniwersytecie w Kioto, a doktorat z inżynierii uzyskał na Uniwersytecie w Osace w 2005 roku. Całą swoją poza akademicką karierę A. Yoshino spędził w Asahi Kasei Corporation, gdzie od 1994 roku pełnił funkcję menadżera rozwoju technicznego grupy kapitałowej A&T Battery Corp. Od 2017 roku jest profesorem na Meijo University i honorowym członkiem Asahi Kasei. W 1985 roku stworzył pierwszą komercyjnie opłacalną baterię litowo-jonową, w której zamiast metalicznego litu użył koksu węglowego. Opracował również kolektor prądu z folii aluminiowej, na którym stworzył warstwę pasywacyjną, umożliwiającą wysokie napięcie ogniwa. Zastosował ulepszony elektrolit oraz funkcjonalną polimerową membranę (separator). Jest znany z opracowania cylindrycznej baterii litowo-jonowej, w której warstwy elektrodowe osadzone na cienkich foliach i oddzielone separatorem są nawinięte spiralnie. Za ten wynalazek 9 października 2019 roku otrzymał współdzieloną z J.B. Goodenoughem oraz S.M. Whittinghamem Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii.



Rys. 5 Prof. M. Stanley Whittingham z grupą badawczą PEZE UW w wieczór przed ogłoszeniem werdyktu Komitetu Noblowskiego (od prawej: M. Stanley Whittingham, Bartosz Hamankiewicz, Dominika Buchberger oraz Michał Krajewski).

Istotnym parametrem ogniw litowych jest wysoka energia właściwa tj. stosunek energii zmagazynowanej w ogniwie do jego masy (Wh/kg), który dla niektórych typów tego rodzaju ogniw przekracza nawet 200 Wh/kg. Przykładowo akumulatory ołowiowo-kwasowe osiągają 35-40 Wh/kg, a niklowo-wodorkowe 90 Wh/kg. W związku z tym ogniwo litowo-jonowe jest obecnie najczęstszym źródłem zasilania m.in. w pojazdach elektrycznych.

Wydawałoby się, że ze względu na parametry użytkowe baterie litowo-jonowe powinny wyprzeć z rynku wszystkie inne rodzaje akumulatorów. Tak jednak nie jest. Akumulatory litowo-jonowe cechuje stosunkowo wąski zakres temperatury pracy. Zarówno w niskiej jak i wysokiej temperaturze ich pojemność jest ograniczona, a często ulegają nawet destrukcji. Wykorzystanie palnego niewodnego elektrolitu, połączone z wysokim napięciem pracy baterii, prowadzi czasami do procesów ubocznych wywołujących niekiedy samozapłon. Należy także podkreślić, że wykorzystane materiały elektrodowe i elektrolitu powodują zwiększone koszty produkcji. Podwyższenie bezpieczeń-

stwa pracy ognia podnosi jego cenę przy jednoczesnym obniżeniu parametrów pracy. Wpływ na właściwości elektrochemiczne, bezpieczeństwo pracy oraz koszt ognia ma głównie dobór materiałów, z których są skonstruowane. Przede wszystkim polega to na doborze anody i katody oraz elektrolitu akumulatora litowo-jonowego. Jak do tej pory na rynku funkcjonuje kilkanaście takich typów „zestawów”, których parametry spełniają oczekiwania konkretnego odbiorcy.

Pomimo dynamiki rozwoju i zastosowań odwracalnych ogniw litowych, jego twórcy długo czekali na korzystny dla nich werdykt Komitetu Noblowskiego i ogłoszenie go po wielu latach oczekiwań było pewnym zaskoczeniem dla wszystkich, którzy powoli zaczęli tracić nadzieję. Taka informacja zaskoczyła m.in. Prof. M. Stanleya Whittinghama, który o tym fakcie dowiedział się podczas konferencji naukowej ABAA 12 na Uniwersytecie w Ulm (Niemcy) zaraz po wygłoszeniu swojego referatu. W konferencji tej brał udział zespół Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego zajmujący się ogniwami litowo-jonowymi.

Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

Dr Bartosz Hamankiewicz

Dr inż. Dominika Buchberger

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Podziękowania

Udział PEZE UW w konferencji ABAA 12 był finansowany w ramach programów UE Horyzont 2020 (Nr 685716), Techmatstateg (TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018) oraz Homing FNP (POIR.04.04.00--00-5EC3/18-00).

Literatura

- [1] A. Czerwiński, A. Czerwińska, M. Jelińska, K. Kuśmierczyk, Chemia cz.2 (reforma 2019), Podręcznik. Liceum i technikum. Zakres rozszerzony. WSiP 2020.
- [2] A. A. Czerwiński, „Akumulatory, baterie i ogniwa” WKŁ, Warszawa 2005.
- [3] M. S. Whittingham, Belgian Patent No. 819,672 (1973)
- [4] M. S. Whittingham, US4009052A, 1975
- [5] M. S. Whittingham, Science 192 (1976) 1126-1127.
- [6] J. B. Goodenough, K. Mizushima, P. J. Wiseman, EP0017400B1, 1979.
- [7] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Mat Res Bull 15 (1980) 783-789
- [8] R. Yazami, P. Touzain, 1982, International Meeting on Lithium Batteries, Rome, Abstract #23.
- [9] P. Touzain, R. Yazami, J. Maire, US4584252A, 1983
- [10] R. Yazami, P. Touzain, J. Power Sources 1983, 9, 365 – 371.
- [11] A. Yoshino, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5798 – 5800
- [12] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 578 – 580.
- [13] T. Nakajima, K. Sanekchika, A. Yoshino, JPS6290863A, 1985.
- [14] S. Spurgeon, “Chemistry Nobel Goes to Lithium Battery Scientists, Omits Rachid Yazami” Morocco World News, Oct 10th, 2019

Nowy rodzaj baterii przepływowych

Inżynierowie z Politechniki Gdańskiej razem ze specjalistami z Finlandii pracują nad nowym rodzajem tzw. baterii przepływowych. To coraz częściej badane baterie o dużej sprawności i długiej żywotności.

Grupa badawcza kierowana przez dr hab. inż. Joannę Krawkowiak z Katedry Chemii Fizycznej PG pracuje nad autorskim ogniwem przepływowym i nowymi elektrolitami, które można w nim zastosować.

Baterie przepływowe (redox flow cell) zyskują rosnące zainteresowanie. To dlatego, że mają wysoką sprawność i długą żywotność sięgającą nawet 20 lat. Są przy tym bardzo uniwersalne i bezpieczne – wyjaśniają gdańscy eksperci, którzy postawili przed sobą dwa zadania.

Różne oblicza fosforanów

Joanna Kurek

Spośród wielu powszechnie występujących pierwiastków, takich jak: tlen, węgiel, wodór, siarka, krzem, magnez, cynk, żelazo, na uwagę zasługuje też fosfor stanowiący 0,11% skorupy ziemskiej i zajmujący trzynaste miejsce pod względem rozpowszechnienia. Występuje on zarówno w związkach nieorganicznych, jak i organicznych, stanowiąc ważny składnik żywych organizmów.

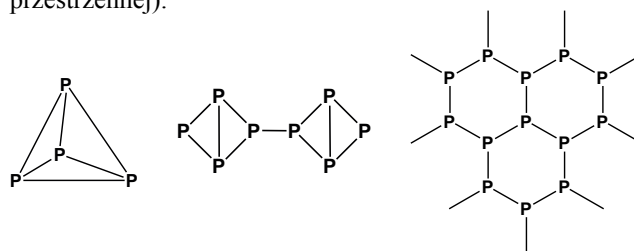
Fosforany znajdują się m.in. w białku roślinnym i zwierzęcym, we krwi, w substancji nerwowej i mózgowej, należąc do jednych z podstawowych jonów wewnątrzkomórkowych. Biorą udział w utrzymaniu równowagi kwasowo-zasadowej, w metabolizmie węglowodanów, białek i tłuszczów, w procesach magazynowania i przekazywania energii (ATP i ADP) oraz są składnikiem kwasów nukleinowych.

Organizm człowieka zawiera ok. 600 g fosforu w postaci związków nieorganicznych, z czego 85% zgromadzone jest w kościach, w postaci apatytu węglanowego $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz apatytu hydroksylowego $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Nie ulega zatem wątpliwości, że związki fosforu są niezbędne dla funkcjonowania żywych organizmów. Jednak wśród różnych połączeń tego pierwiastka znajdują się także substancje o szkodliwym działaniu. Celem tego artykułu jest przegląd różnych związków fosforu, ze szczególnym uwzględnieniem fosforanów.

Fosfor jako pierwiastek i składnik związków nieorganicznych

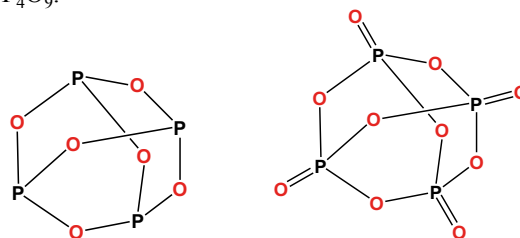
Fosfor, w postaci *fosforu białego*, otrzymuje się z naturalnie występującego ortofosforanu(V) wapnia. Ta bardzo reaktywna odmiana alotropowa fosforu składa się z tetraedrycznych cząsteczek P_4 . W temperaturze pokojowej na powierzchni fosforu odbywa się powolne utlenianie, a efektem towarzyszącym temu zjawisku jest chemilumi-

niscencja – **fosforescencja**, którą można zaobserwować w ciemności. Znacznie mniej reaktywne są inne odmiany alotropowe: *fosfor czerwony* i *fosfor czarny* (Rysunek 1.) oraz *fosfor fioletowy* (o skomplikowanej strukturze sieci przestrzennej).



Rysunek 1. Struktury odmian alotropowych fosforu: białego, czerwonego i czarnego.

W wyniku spalania fosforu przy niepełnym dostępie tlenu powstaje tlenek fosforu(III) P_2O_3 , a przy pełnym dostępie tlenu tlenek fosforu(V) P_2O_5 . Warto wiedzieć, że wzory te oddają tylko elementarną stechiometrię tych połączeń, których rzeczywiste wzory strukturalne podaje rys. 2. Poza tym znane są inne tlenki fosforu: P_4O_7 , P_4O_8 , $(\text{PO}_2)_n$ i P_4O_9 .



Rysunek 2. Struktura przestrzenna cząsteczek: P_4O_6 i P_4O_{10} .

Fosfor tworzy też szereg kwasów tlenowych, w których występuje na I, III, IV i V formalnym stopniu utlenienia. Najbardziej znany jest trójprotonowy kwas ortofosforowy H_3PO_4 . Warto zwrócić uwagę, że wśród tlenowych kwasów fosforu są i takie, których sumaryczny wzór nie pozostaje w zgodzie z liczbą możliwych do dysocjacji jonów wodorowych,

przykładem jest H_3PO_2 – w którego cząsteczce dwa (niedysocjujące) atomy wodoru są połączone bezpośrednio z mającym bardzo zbliżoną elektroujemność atomem fosforu, a tylko jeden poprzez silnie elektroujemny atom tlenu, dzięki czemu możliwe jest odszczepienie jonu H^+ .

Ważną cechą kwasu ortofosforowego jest jego zdolność do kondensacji z wytworzeniem liniowych i cyklicznych kwasów polifosforowych i ich soli. Tabela 1 pokazuje wybrane tlenowe kwasy fosforu.

Naturalnie występującymi minerałami fosforu są *apatyty*, które stanowią składnik skał osadowych *fosforytów*, a jednym z ich przedstawicieli jest *apatyt fluorowy* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Największe złoża fosforytów zlokalizowane są na Florydzie i w Afryce Północnej. Można wymienić około 60 minerałów fosforanowych, zawierających w swoim składzie także jony magnezu, litu, glinu, żelaza, manganu i innych pierwiastków.

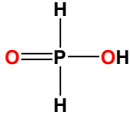
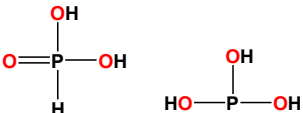
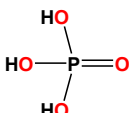
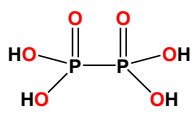
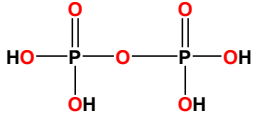
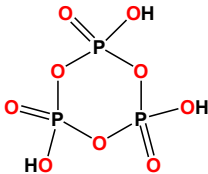
Fosforany w organizmie człowieka

Zawartość fosforu w ludzkim ciele, przeliczona na P_4O_{10} , wynosi 1,6% masy ciała. Kości złożone są w 60% z ortofosforanu(V) wapnia i ortofosforanu(V) magnezu. We krwi około 70% fosforu wchodzi w skład związków organicznych, a resztę stanowią jego związki nieorganiczne – jony H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} , niezbędne do budowy kości. Głównym mechanizmem regulacji stężenia fosforanów jest ich wydzielanie z krwi, a następnie wydalenie wraz z moczem.

Trzy grupy hydroksylowe kwasu ortofosforowego stwarzają, w odpowiednich warunkach, możliwość jego reakcji z alkoholami, czego efektem mogą być estry mono-, di- lub trialkilowe. Estry te, występujące m.in. w rdzeniu kręgowym i mózgu, mają duże znaczenie biologiczne – wchodzi w skład kwasów nukleinowych (RNA i DNA), pełnią funkcje „akumulatorów energii”, a także zaangażowane są w metabolizm *fosfolipidów*, które są estrami alkoholi z kwasem ortofosforowym i kwasami tłuszczowymi. Do fosfolipidów zalicza się *glicerofosfolipidy* (Rys. 3) i *sfignofosfolipidy* (*sfignomieliny*) (Rys. 4).

Sfignomieliny to estry kwasu ortofosforowego i *N*-acylowych pochodnych hydroksyloamin (grupa **R** na Rys. 4).

Tabela 1. Wzory sumaryczne i strukturalne wybranych tlenowych kwasów fosforu

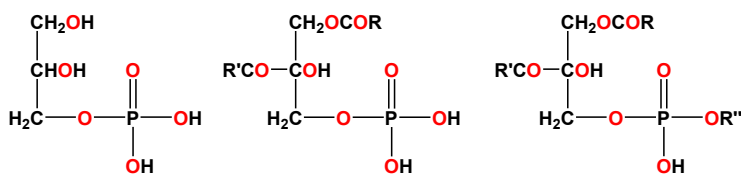
wzór sumaryczny kwasu	Nazwa kwasu	Wzór strukturalny
H_3PO_2	Kwas podfosforowy(III)	
H_3PO_3	Kwas ortofosforowy(III) (typowa jest forma o dwóch zdolnych do dysocjacji protonach)	
H_3PO_4	Kwas ortofosforowy(V)	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Kwas podfosforowy(V)	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Kwas pirofosforowy(V)	
$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$	Kwas metatrójfosforowy(V)	

Związki te są ważnymi składnikami komórek nerwowych – tworzą *mielinę*, zewnętrzną osłonkę włókien nerwowych białej substancji mózgu.

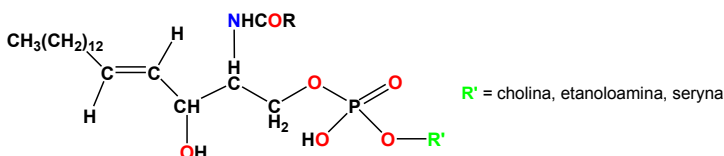
Grupy fosforanowe są też bardzo ważnymi składnikami kwasu rybonukleinowego RNA (o powtarzających się jednostkach fosforanowych i rybozy) i deoksyrybonukleinowego DNA (o powtarzających się jednostkach fosforanowych i deoksyrybozy) (Rys. 5).



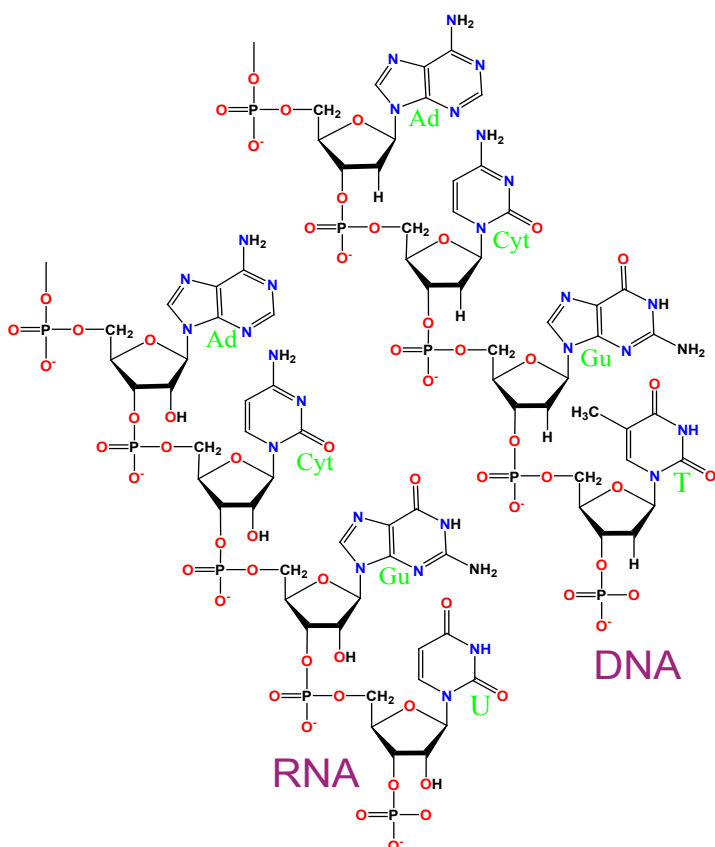
Apatyt jest surowcem do produkcji nawozów fosforowych



Rysunek 3. Przykładowe glicerofosfolipidy.



Rysunek 4. Ogólny wzór sfingomielinu.



Rysunek 5. Struktura RNA i DNA (jednej nici), (Ad – adenina, Cyt – cytozyna, Gu – guanina, U – uracyl, T – tymina).

Objawy niedoboru i nadmiaru fosforu, czyli hipofosfatemia i hiperfosfatemia

Hipofosfatemia jest schorzeniem, w którym następuje zmniejszenie stężenia fosforanów w surowicy krwi poniżej 2,5 mg/dl (0,8 mmol/L). Rozróżnia się też tzw. postać ciężką hipofosfatemii, kiedy stężenie fosforanów jest niższe od 1 mg/dl (0,32 mmol/L). W typowych warunkach zjawisko to występuje rzadko, gdyż fosforany są szeroko dostępne w pokarmach i łatwo wchłaniane w jelicie cienkim.

Do niedoboru jonów fosforanowych w organizmie dochodzi w stanach niedożywienia lub zaburzeniach wchłania-

nia (np. alkoholizmie, przewlekłych biegunkach, wymiotach oraz w przypadku deficytu witaminy D) lub ma to miejsce, gdy następuje wzmożone wydalenie fosforanów z moczem (najczęściej przy nadczynności przytarczyc). Następujący niedobór fosforu w organizmie upośledza wiele procesów fizjologicznych, w tym tak ważne jak kurczliwość mięśni, transport przez błony biologiczne, działanie układu nerwowego czy przebieg reakcji enzymatycznych.

Fosforany mogą być w takich przypadkach stosowane doustnie, zapobiegawczo i/lub leczniczo w stanach osteomalacji, krzywicy, osteoporozy, hiperkalciurii (zwiększonego wydalania wapnia z moczem) oraz przy zapobieganiu kamicy wapniowej. Jeśli fosforany podawane są doustnie, to ok. 65% wchłania się w przewodzie pokarmowym, głównie w górnej części jelita cienkiego w wyniku transportu aktywnego.

Hiperfosfatemia najczęściej diagnozowana jest przy niewydolności nerek, ale może też powstać na skutek przepływu jonów fosforanowych z wnętrza komórek do płynu pozakomórkowego oraz w związku z nadmierną podażą fosforanów. Klinicznym przejawem hiperfosfatemii jest tworzenie przez fosforany nierozpuszczalnych kompleksów z jonami wapniowymi. W przypadku przewlekłym fosforan wapnia może odkładać się w organach takich jak skóra, naczynia krwionośne, spojówki i mięsień sercowy.

Zwiększone stężenie fosforanów może także spowodować wystąpienie chorób kości (co może prowadzić do osteoporozy), zwapnienie naczyń oraz choroby sercowo-naczyniowe. Do długotrwałych skutków nadmiernego spożycia fosforanów należą też otyłość i problemy z układem krążenia, takie jak nadciśnienie tętnicze. Ponadto, częste spożycie fosforanów może powodować pojawienie się zwiększonej ilości związków fosforu w moczu, co zwiększa ryzyko kamicy nerkowej oraz infekcji dróg moczowych.

U dzieci nadmiar fosforanów może wywoływać nadpobudliwość. Trzeba jednak podkreślić, że największe ryzyko przedawkowania fosforanów występuje u osób spożywających leki je zawierające. Dzienna dawka ok. 4000 mg (130 mmol), o ile nie jest skoncentrowana w ciągu kilku godzin, wywołuje jedynie nieznaczne podwyższenie stężenia tych jonów we krwi, podana jednorazowo może wywołać przejściową hiperfosfatemię.

Fosforany w żywności

Chociaż nie istnieje dieta pozbawiona fosforanów, nie ma potrzeby ograniczania spożywania różnych produktów, przede wszystkim mięsa i ryb, warto natomiast unikać żywności wysoko przetworzonej.

Niezależnie od ich naturalnej zawartości, fosforany są także dodatkami do żywności w postaci różnego rodzaju soli pod następującymi skrótami: E 338 – kwas fosforowy, E 339 – fosforany sodu, E 340 – fosforany potasu, E 341 – fosforany wapnia, E 343 – fosforany magnezu, E 450 – difosforany, E 451 – trifosforany, E 452 – polifosforany. Ich zawartość w żywności jest regulowana przez przepisy Unii Europejskiej.

Dodatki te stosowane są w różnych celach: jako stabilizatory, emulgatory, regulatory kwasowości oraz



Produkty żywnościowe zawierające fosfor

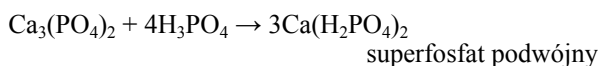
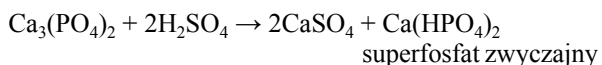
przeciwutleniacze i środki przeciw drobnoustrojom, przedłużające termin przydatności żywności do spożycia, ale także po to by, związać wodę podczas obróbki termicznej, co powoduje zwiększenie wagi końcowej produktu. W konsekwencji dodatki fosforanów zawierają produkty mięsne (szynki i kielbasy są wtedy bardziej soczyste i kruche, E450-452), produkty mleczne z mleka zagęszczonego, różnego rodzaju proszki: mleczne, do pieczenia, zabielače do kawy, lody, galaretki, dżemy, desery w proszku, mrożone filety ryb morskich, serki topione, ciasta, pieczywo, płatki zbożowych oraz napoje typu cola.

Kwas ortofosforowy, dodawany do napojów typu cola, gazowanych oraz energetycznych dla osób uprawiających sport, przy nadmiernym ich spożyciu wywołuje zjawisko erozji szkliwa zębowego (zachodzi ono też pod wpływem innych kwasów zawartych obecnie w napojach i pokarmach) czego wynikiem jest powolny jego zanik i wrażliwość zębów na różne czynniki.

Fosforany jako nawozy

Dla prawidłowego wzrostu roślin obecność fosforanów w glebie jest konieczna, gdyż naturalnie występuje w niej tylko około 0,02% fosforu w przeliczeniu na P_4O_{10} . W celu uzyskania fosforu do wytworzenia nawozów rolniczych wykorzystywane są nieorganiczne minerały. Nawozy takie usprawniają wzrost roślin, podziały komórkowe w nich zachodzące oraz fotosyntezę.

Szerokie zastosowanie jako nawozy fosforowe mają pierwszo- i drugorzędowe ortofosforany(V) wapnia: **precypitat** $CaHPO_4$, **superfosfat zwyczajny** $[2CaSO_4 + Ca(HPO_4)_2]$ oraz **superfosfat podwójny** $3Ca(H_2PO_4)_2$, otrzymywane zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



Wodoroortofosforan(V) wapnia $CaHPO_4$ jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, jednak pomimo tego jest dobrze przyswajany przez rośliny, gdyż w glebie ulega powolnemu

rozpuszczaniu pod wpływem soków zawartych w korzeniach roślin (szczególnie w glebach tropikalnych). W superfosfacie podwójnym równoważna zawartość tlenu fosforu(V) wynosi do 50%, a w superfosfacie zwyczajnym jest go znacznie mniej. Ważnym składnikiem mieszanek nawozów sztucznych jest także wodorofosforan(V) amonu $(NH_4)_2HPO_4$.

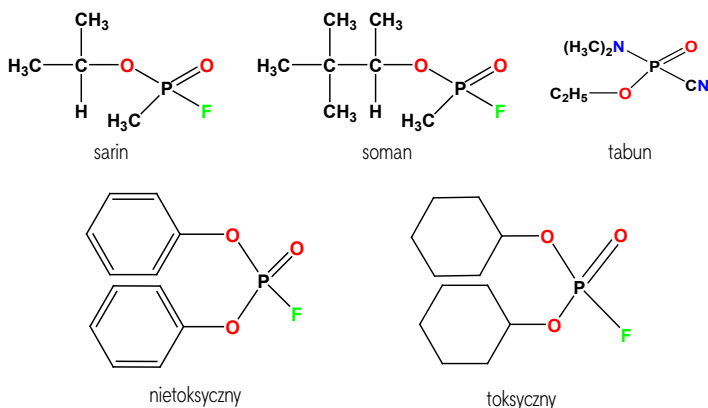
Fosforany w produktach przemysłowych

Fosforany w różnej formie, najczęściej jako polimetafosforany, były stosowane w produktach konsumenckich takich jak pasty do zębów, składniki farb oraz detergenty do prania i mycia naczyń. W detergentach do zmywarek fosforany pełniły kilka funkcji: wiązały jony wapnia i magnezu, przez co zmiękczały wodę zapobiegając wytworzeniu się kamienia w urządzeniu, ponadto powodowały „zawieszenie” w nich innych cząsteczek, przez co pomagały w usuwaniu brudu z naczyń. Z tych samych względów użyteczne były jako główny dodatek do proszków do prania.

Polimetafosforany mają zdolność do tworzenia silnych kompleksów z jonami wapnia, przez co w proszkach do prania stanowiły nawet do 30% ich masy. Jednak nadmierne stosowanie tych związków doprowadziło do skażenia wód fosforanami, ponieważ większość oczyszczalni nie jest w stanie kompletnie usunąć fosforanów ze ścieków. Jak się okazało, nie było to obojętne dla organizmów wodnych, bowiem fosforany, działając jak nawóz, spowodowały nadmierny wzrost roślinności, tak zwany proces *eutrofizacji*, a w konsekwencji zaburzenie równowagi biologicznej w tych zbiornikach wodnych. Obecnie zarówno w USA jak i krajach Unii Europejskiej stosowanie fosforanów w tym celu jest zabronione.

Trujące estry kwasu ortofosforowego

Poza bardzo ważnymi funkcjami, które pełnią związki fosforu w organizmach żywych, trzeba też podkreślić silnie toksyczny charakter niektórych organicznych związków tego pierwiastka, do których należą gazy bojowe: sarin $C_4H_{10}FO_2P$, soman $C_7H_{16}FO_2P$ i tabun $C_5H_{11}N_2O_2P$ (Rys. 6).

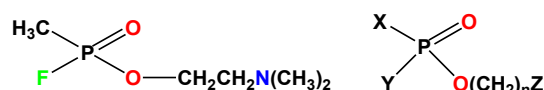


Rysunek 6. Gazy bojowe: sarin, soman, tabun oraz inne pochodne estrów.

W latach siedemdziesiątych XX wieku miał miejsce intensywny rozwój chemii fosforoorganicznej, w wyniku czego dokonano syntez wielu różnorodnych związków z tej grupy. Część z tych nowych związków okazała się również wysoce toksyczna, jak np. metylofluorofosfory-

locholina lub grupa estrów fosforowych określanych mianem „gazów V” (Rys. 7).

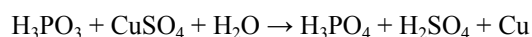
Doprowadziło to do międzynarodowego porozumienia o zaprzestaniu ich produkcji, składowaniu czy stosowaniu jako chemicznych środków bojowych. Niestety część z różnorodnych związków fosforoorganicznych pozostaje składnikami pestycydów, przez co dochodzi do niekorzystnego wzrostu zatrucia środowiska naturalnego. Ciekawym jest to, że gdy grupy alkilowe w cząsteczkach estrów kwasu fosforowego zostaną zastąpione aryłowymi ($-\text{C}_6\text{H}_5$), to odpowiednie estry nie są toksyczne, co ilustruje jeden z przykładowych związków na Rysunku 7.



Rysunek 7. Metylofluorofosforylocholina i wzór ogólny „gazów grupy V” (X: -OR, -NR₃, -R; Y: -OR, -Cl, -Br, -F; Z: -NR₂, -N⁺R₃).

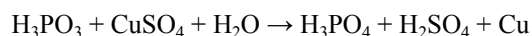
Zadania rachunkowe

1. Kwas fosforowy(III) i jego sole wykazują właściwości silnie redukujące, wydzielając niektóre metale z roztworów ich soli, czego przykładem jest poniższa schematyczna reakcja z siarczanem(VI) miedzi(II):

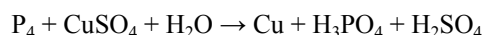


Zbilansuj to równanie reakcji oraz oznacz formalne stopnie utlenienia fosforu w substratach i produktach.

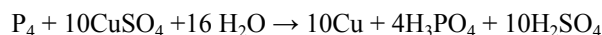
Odpowiedź:



2. Fosfor biały wydziela metale, takie jak srebro, złoto, miedź czy ołów z roztworów ich soli. Dobierz współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



Odpowiedź:



3. Jaka reakcja chemiczna zachodzi pomiędzy składnikiem napojów typu cola – kwasem fosforowym (V) i szkliwem zębów?

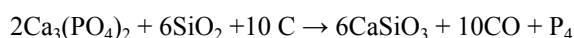
Odpowiedź: Następuje reakcja pomiędzy szkliwem, którego składnikiem są bardzo trudno rozpuszczalne fosforany

wapnia, a kwasem ortofosforowym, w wyniku czego powstają nieco lepiej rozpuszczalne wodorofosforany wapnia.



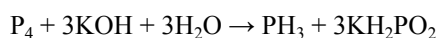
4. Fosfor otrzymuje się bez dostępu powietrza z ortofosforanu(V) wapnia w wyniku ogrzewania z piaskiem i koksem w piecach elektrycznych w temperaturze 1570-1710 K. Zapisz równanie tej reakcji i dobierz jej współczynniki stechiometryczne.

Odpowiedź:



5. Fosfor biały ze względu na wysoką palność i ogólnie wysoką reaktywność należy przechowywać pod wodą. Ulega on jednak roztworzeniu w gorącym ługu potasowym tworząc fosforiak PH_3 oraz dihydrydodioksfosforan (podfosforan(III), podfosforyn) potasu KH_2PO_2 . Napisz równanie tej reakcji i dobierz jej współczynniki stechiometryczne.

Odpowiedź:



Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] <https://www.mp.pl/pacjent/leki/subst.html?id=340>.
- [2] Rutkowski, Gwiazda, Dodatki do żywności, 1993.
- [3] Makala H., Cichy B., Folek S., Fosforany w żywności, Przemysł Spożywczy 12/2007.
- [4] Kokot F., Fieck R., Bułanowski M., Zaburzenia gospodarki fosforanowej, 2005.
- [5] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, tom 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [6] L. Pajdowski, Chemia ogólna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1997.
- [7] redbor.pl/mineraly/0_fosforany.html
- [8] Szutowicz A., Raszei-Szpecht A., 2009. Diagnostyka laboratoryjna. Tom I. Gdański Uniwersytet Medyczny, Zlecenie KW/224/09. Recenzent prof. dr hab. Wiesława Łysiak-Szydłowska, s. 169-173.
- [9] Buczek U., Rajewski P., Rajewski P., 2010. Hipofosfatemia- opis przypadków. Via Medica. <http://czasopisma.viamedica.pl/fmr/article/viewFile/10043/8544>.
- [10] Martin K.J., Gonzalez E.A., 2011. Prevention and Control of Phosphate Retention/Hyperphosphatemia in CKD-MBD: What Is Normal, When to Start, and How to Treat? Clin. J. Am. Soc. Nephrol. <http://cjasn.asnjournals.org/content/6/2/440.full>.
- [11] Stubbs J.R., Yu A.S.L., Overview of the causes and treatment of hyperphosphatemia. <http://www.uptodate.com/contents/overview-of-the-causes-and-treatment-of-hyperphosphatemia>.
- [12] A.K. Hruska, S. Mathew, R. Lund, P. Qiu, R. Pratt, 2008. Hyperphosphatemia of Chronic Kidney Disease. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2735026/>.
- [13] A. Kołodziejczyk, Naturalne związki organiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, wyd drugie, Warszawa 2006.
- [14] S. Tolłoczko, W. Kemula, Chemia nieorganiczna z zasadami chemii ogólnej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1964.
- [15] E. Józefowicz, Chemia nieorganiczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1962, 371-392.

Wybrane zagadnienia z chemii organicznej

Zadania powtórzeniowe przed maturą – cz. 2

Sara Burtan, Anna Kaciczak-Domagata, Paulina Korzeniowska, Justyna Łagosz, Marlena Łodyga, Małgorzata Krzeczowska

Zadanie 1. (0-2)

Dokończ zdanie. Wybierz odpowiedź A, B, C lub D i jej uzasadnienie 1., 2., 3. albo 4.

W reakcji 1 mola 4-chloropent-2-ynu z 1 molem HBr w mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono obecność:

A.	tylko 3-bromo-4-chloropent-2-enu,	ponieważ	1.	zgodnie z regułą Markownikowa powstaje tylko jedna 2- bromopochodna
B.	tylko 2-bromo-4-chloropent-2-enu,		2.	zgodnie z regułą Markownikowa powstaje tylko jedna 3- bromopochodna
C.	3-bromo-4-chloropent-2-enu i 2-bromo-4-chloropent-2-enu,		3.	w zachodzącej reakcji addycji nastąpiło rozerwanie wszystkich wiązań π
D.	tylko 2,2-dibromo-4-chloropentanu,		4.	zgodnie z mechanizmem reakcji mogą powstać (choć w różnych ilościach) dwie izomeryczne bromopochodne

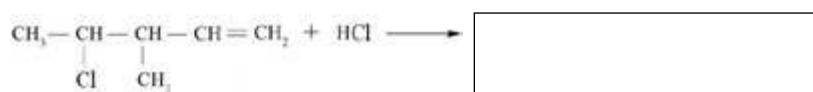
Zadanie 2. (0-1)

Na jednej z lekcji chemii nauczyciel podzielił uczniów na 4 grupy. Każda z grup dostała takie samo zadanie do rozwiązania. Poniżej zamieszczono rozwiązania każdej z grup.

Oceń rozwiązania i wskaż grupę uczniów, która poprawie wykonała zadanie. Wybierz odpowiedź A, B, C lub D.

Zadanie: Zapisz wzór półstrukturalny (grupowy) produktu poniższej reakcji addycji. Napisz nazwy systematyczne substratu i produktu oraz uzupełnij informacje o mechanizmie reakcji (elektrofilowy, rodnikowy, nukleofilowy).

Schemat reakcji:



Związek I

Związek II

A.	Grupa 1. Wzór związku II: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ Nazwa związku I: 4-chloro-3-metylopent-1-en Nazwa związku II: 2,4-dichloro-3-metylopentan Mechanizm: elektrofilowy	B.	Grupa 2. Wzór związku II: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ Nazwa związku I: 4-chloro-3-metylopent-1-en Nazwa związku II: 2,4-dichloro-3-metylopentan Mechanizm: nukleofilowy
	Grupa 3. Wzór związku II: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ Nazwa związku I: 2-chloro-3-metylopent-4-en Nazwa związku II: 2,5-dichloro-3-metylopentan Mechanizm: rodnikowy		Grupa 4. Wzór związku II: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ Nazwa związku I: 2-chloro-3-metylopent-4-en Nazwa związku II: 2,5-dichloro-3-metylopentan Mechanizm: elektrofilowy

Zadanie 3. (0-1)

Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Do reakcji charakterystycznych dla związków aromatycznych należy reakcja (*substytucji elektrofilowej/ addycji nukleofilowej/ substytucji rodnikowej*). Przykładem tej reakcji jest nitrowanie toluenu, w której grupa metylowa ($-\text{CH}_3$) w pierścieniu benzenowym kieruje grupę nitrową ($-\text{NO}_2$) w położenie (*orto i meta/ orto i para/ para i meta*). Grupa nitrowa zaliczana jest do podstawników II rodzaju i kieruje inne podstawniki w reakcji substytucji w pozycję (*orto/ para / meta*).

Zadanie 4. (0-2)

Dokończ zdanie. Wybierz odpowiedź A., B., C. lub D. i jej uzasadnienie 1., 2., 3. albo 4.

W celu odróżnienia glikolu etylenowego od alkoholu etylenowego należy do probówek z tymi substancjami:

A.	dodać świeżo sporządzony roztwór właściwy wodorotlenku miedzi(II) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$,	ponieważ	1.	tylko w probówce z etanolem zawartość probówki przyjmuje szafirowe zabarwienie.
B.	dodać zawiesinę wodorotlenku miedzi(II),		2.	jest to odczynnik reakcji charakterystycznej pozwalającej na potwierdzenie obecności w związku dwóch grup $-\text{OH}$ przy sąsiednich atomach węgla, a taki układ jest tylko w cząsteczce etanolu i to stanowi podstawę identyfikacji związków (tylko w probówce z etanolem pojawiła się szafirowa barwa roztworu).
C.	dodać świeżo sporządzony roztwór właściwy siarczynu(VI) miedzi(II) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$,		3.	w obu probówkach nie zaobserwowano żadnych zmian, gdyż nie zastosowano ogrzewania układu.
D.	dodać świeżo sporządzony roztwór właściwy siarczynu(VI) miedzi(II) o stężeniu $1,0 \text{ mol/dm}^3$,		4.	jest to odczynnik reakcji charakterystycznej pozwalającej na potwierdzenie obecności w związku dwóch grup $-\text{OH}$ przy sąsiednich atomach węgla, a taki układ jest tylko w cząsteczce glikolu etylenowego i to stanowi podstawę identyfikacji związków (tylko w probówce z glikolem pojawiła się szafirowa barwa roztworu).

Zadanie 5. (0-1)

Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Fenole, w porównaniu do alkoholi, wykazują (*silniejsze/ słabsze/ porównywalne*) właściwości kwasowe.

Z zasadą sodową tworzą sole (*tylko alkohole/ tylko fenole/ zarówno alkohole, jak i fenole*).

Po dodaniu roztworu wodnego (*chlorku żelaza(III)/ chlorku sodu/ chlorku cynku(II)*) do spirytusu salicylowego pojawi się (*fioletowe/ zielone/ żółte*) zabarwienie.

Zadanie 6.

Uczniowie drugiej klasy liceum o profilu biologiczno-chemicznym mieli za zadanie zaprojektować doświadczenie pozwalające odróżnić propanal od propanonu. Poniżej przedstawiono cztery opisy tego samego doświadczenia przygotowane przez różnych uczniów.

Zadanie 6.1. (0-1)

Oceń propozycje uczniów i wskaż prawidłowy opis. Wybierz odpowiedź A, B, C lub D.

Opis I	
A.	<i>Opis doświadczenia:</i> Do 3 cm^3 roztworu siarczynu(VI) miedzi(II) o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ dodano 10 cm^3 roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Wymieszano oba roztwory i powstały osad dodano do probówek z badanymi próbkami związków. Zawartości probówek ogrzewano w kąpielii wodnej. <i>Obserwacje:</i> W jednej z probówek wytrącił się ceglastoczerwony osad, a w drugiej pojawił się czarny osad. <i>Wnioski:</i> Za pomocą opisanej próby odróżniono aldehyd od ketonu. W probówce z aldehydem zaszła reakcja, którą można opisać następującym równaniem: $\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + 2 \text{CuO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ Podstawa odróżnienia związków: aldehyd – w odróżnieniu od ketonu – w tych warunkach wykazuje właściwości utleniające, gdyż umożliwił otrzymanie czarnego osadu tlenku miedzi(II).

B.	Opis II <i>Opis doświadczenia:</i> Do 3 cm³ roztworu siarczynu(VI) miedzi(II) o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano 10 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Wymieszano oba roztwory i powstały osad dodano do badanych próbek. <i>Obserwacje:</i> W jednej z probówek wytrącił się ceglastoczerwony osad, a w drugiej pojawił się czarny osad. <i>Wnioski:</i> Za pomocą opisanej próby odróżniono aldehyd od ketonu. W probówce z ketonem zaszła reakcja, którą można opisać następującym równaniem: $\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Podstawa odróżnienia związków: keton – w odróżnieniu od aldehydu – w tych warunkach wykazuje właściwości redukujące, gdyż umożliwił otrzymanie ceglastoczerwonego tlenku miedzi(I) po redukcji wodorotlenku miedzi(II).
	Opis III <i>Opis doświadczenia:</i> Do 3 cm³ roztworu siarczynu(VI) miedzi(II) o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano 10 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Wymieszano oba roztwory i powstały osad dodano do badanych próbek. Zawartość probówek lekko ogrzano. <i>Obserwacje:</i> W jednej z probówek wytrącił się ceglastoczerwony osad, a w drugiej pojawił się czarny osad. <i>Wnioski:</i> Za pomocą opisanej próby odróżniono aldehyd od ketonu. W probówce z aldehydem zaszła reakcja, którą można opisać następującym równaniem: $\text{NaOH} + \text{C}_3\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} \text{C}_3\text{H}_5\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Podstawa odróżnienia związków: aldehyd – w odróżnieniu od ketonu – w tych warunkach wykazuje właściwości redukujące, gdyż umożliwił otrzymanie ceglastoczerwonego tlenku miedzi(I) po redukcji wodorotlenku miedzi(II).
D.	Opis IV <i>Opis doświadczenia:</i> Do 3 cm³ roztworu siarczynu(VI) miedzi(II) o stężeniu 0,1 mol/dm³ dodano 10 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Wymieszano oba roztwory i powstały osad dodano do badanych próbek. Zawartość probówek lekko ogrzano. <i>Obserwacje:</i> W jednej z probówek wytrącił się ceglastoczerwony osad, a w drugiej pojawił się czarny osad. <i>Wnioski:</i> Za pomocą opisanej próby odróżniono aldehyd od ketonu. W probówce z aldehydem zaszła reakcja, którą można opisać następującym równaniem: $\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{ogrzewanie}} \text{C}_2\text{H}_5\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Podstawa odróżnienia związków: aldehyd – w odróżnieniu od ketonu – w tych warunkach wykazuje właściwości redukujące, gdyż umożliwił otrzymanie ceglastoczerwonego tlenku miedzi(I) po redukcji wodorotlenku miedzi(II).

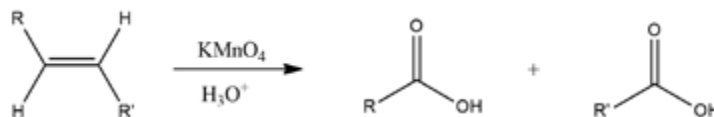
Zadanie 6.2. (0-1)

Napisz nazwę próby, którą zastosowano w opisanym doświadczeniu.

Próba:

Informacja do zadania 7.

Jednym ze sposobów otrzymywania kwasów karboksylowych, jest utlenianie alkenów o określonej budowie cząsteczki (Rys. 1). Reakcja ta zachodzi pod wpływem silnego utleniacza jakim jest manganian(VII) potasu (KMnO₄), w środowisku kwasowym.



Rys. 1 (na podstawie: J. McMurry, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 2003)

Zadanie 7. (0-2)

Reakcji opisanej w informacji do zadania 7., ulegają także nienasycone kwasy tłuszczowe. Kwas oleinowy poddano utlenianiu pod wpływem manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym.

Dokończ zdanie. Wybierz odpowiedź A., B., C. lub D. i jej uzasadnienie 1., 2., 3. albo 4.

W wyniku przeprowadzonego doświadczenia otrzymano między innymi:

A.	kwas nonanodiowy,	ponieważ	1.	wiązanie podwójne w kwasie oleinowym zlokalizowane jest między 9 a 10 atomem węgla, a kwas ten pochodzi z utlenienia fragmentu cząsteczki substratu nie zawierającego grupy karboksylowej.
B.	kwas heptanowy,		2.	wiązanie podwójne w kwasie oleinowym zlokalizowane jest między 7 a 8 atomem węgla, a utlenianiu uległ fragment cząsteczki substratu zawierający grupę karboksylową.
C.	kwas heptanodiowy,		3.	wiązanie podwójne w kwasie oleinowym zlokalizowane jest między 7 a 8 atomem węgla, a utlenianiu uległ fragment cząsteczki substratu nie zawierający grupy karboksylowej.
D.	kwas oktanowy,		4.	wiązanie podwójne w kwasie oleinowym zlokalizowane jest między 9 a 10 atomem węgla, a kwas ten pochodzi z utlenienia fragmentu cząsteczki substratu zawierającego grupę karboksylową.

Zadanie 8. (0-2)

Uczniowie klasy IIIId zostali podzieleni na cztery grupy. Zadaniem każdej z grup było zaproponowanie doświadczenia, dzięki któremu można odróżnić kwas masłowy (butanowy) od kwasu oleinowego. Poniżej przedstawiono każde z czterech zaproponowanych rozwiązań.

Wskaż prawidłowe rozwiązanie. Wybierz odpowiedź A, B, C lub D. Uzasadnij swój wybór, podając jaką cechę budowy cząsteczek kwasów wykorzystano do ich odróżnienia.

A.	Rozwiązanie I	B.	Rozwiązanie II
			
C.	Rozwiązanie III Do dwóch nieoznakowanych probówek, w których znajdują się: kwas masłowy i kwas oleinowy dodajemy wody bromowej i zamykamy probówki korkiem. Następnie wstrząsamy zawartość probówek.	D.	Rozwiązanie IV Do dwóch nieoznakowanych probówek, w których znajdują się: kwas masłowy i kwas oleinowy dodajemy kilka wiórek magnezu.

Uzasadnienie:

Informacja do zadania 9.

Miód zawdzięcza swój słodki, kwiatowy aromat, etylowemu estrowi pewnego kwasu karboksylowego, o wzorze sumarycznym $C_8H_8O_2$. O tym kwasie wiadomo, że w skład jego cząsteczki wchodzi grupa fenyłowa, która nie jest bezpośrednio połączona z grupą karboksylową.

Zadanie 9. (0-1)

Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

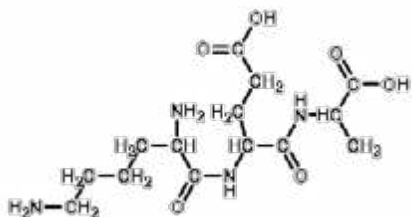
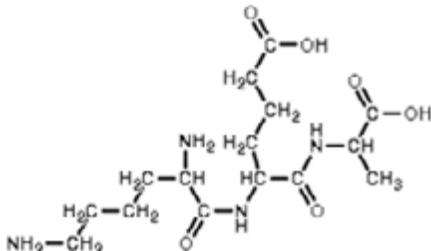
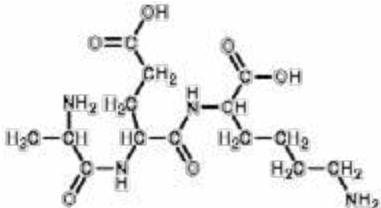
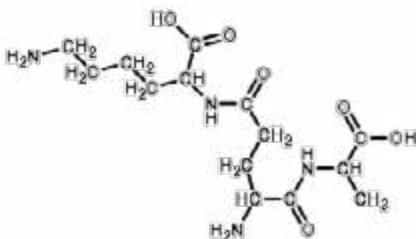
Kwas opisany w informacji do zadania 9. to (kwas benzoesowy/ kwas fenylooctowy/ kwas p-metylobenzoesowy). W reakcji otrzymywania estru odpowiedzialnego za aromat miodu bierze udział wspomniany wcześniej kwas i (alkohol etylowy/ kwas etanowy/ kwas etanodiowy). Reakcja ta zachodzi przy udziale (kwasu siarkowego(IV)/ kwasu siarkowego(VI)/ zasady sodowej).

Zadanie 10. (0-1)

Na lekcji chemii nauczyciel polecił uczniom narysowanie wzoru półstrukturalnego tripeptydu, w którego skład wchodziły: lizyna znajdująca się na jego *N*-końcu, kwas glutaminowy oraz alanina znajdująca się na jego *C*-końcu.

Poniżej znajdują się odpowiedzi czterech uczniów. Który z nich poprawnie narysował strukturę tego peptydu?

Oceń odpowiedzi uczniów i wskaż ucznia, który przedstawił prawidłowe rozwiązanie. Wybierz odpowiedź A., B., C. lub D.

A.	Uczeń I:	B.	Uczeń II:
			
C.	Uczeń III:	D.	Uczeń IV:
			

Zadanie 11. (0-1)

Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Walilotyrozyna jest to dipeptyd, który otrzymuje się w wyniku (*polimeryzacji/ kondensacji/ polikondensacji*) waliny i tyrozyny. W wyniku reakcji tego dipeptydu z mieszaniną nitrującą (*nie obserwujemy zmian/ obserwujemy wytrącenie się białego osadu/ obserwujemy pojawienie się żółtego zabarwienia*). W reakcji dipeptydu ze świeżo strąconym wodorotlenkiem miedzi(II) (*zaobserwowano/ nie zaobserwowano*) pojawienia się (*granatowej/ fioletowo-różowej/ szafirowej*) barwy.

Informacja do zadania 12.

Grupa $-NH_2$ będąca podstawnikiem I rodzaju, w środowisku silnie kwasowym ulega protonowaniu i staje się podstawnikiem II rodzaju.

Zadanie 12. (0-2)

Anilina łatwo ulega reakcjom podstawienia elektrofilowego w pierścieniu aromatycznym. Związane jest to z obecnością wolnej pary elektronowej na atomie azotu, która dodatkowo odpowiada za zasadowy charakter tego związku. Przeprowadzono reakcję nitrowania aniliny.

Dokończ zdanie. Wybierz odpowiedź A., B., C. lub D. i jej uzasadnienie 1., 2., 3. lub 4.

Jako produkt główny tej reakcji otrzymano:

A.	<i>m</i> -nitroanilinę,	ponieważ	1.	grupa $-NH_2$ jest podstawnikiem I rodzaju.
B.	<i>p</i> -nitroanilinę,		2.	w obecności mocnego kwasu grupa $-NH_2$ ulega protonowaniu.
C.	równomolową mieszaninę <i>o</i> -nitroaniliny i <i>p</i> -nitroaniliny,		3.	w obecności mocnego kwasu grupa $-NH_2$ nie może ulec protonowaniu.
D.	nierównomolową mieszaninę <i>o</i> -nitroaniliny i <i>p</i> -nitroaniliny,		4.	grupa $-NH_2$ generuje za dużą zawadę steryczną.

Zadanie 13. (0-2)

Dokończ zdanie. Wybierz odpowiedź A., B., C. lub D. i jej uzasadnienie 1., 2., 3. albo 4.

Maltoza ma właściwości:

A.	kwasowe	ponieważ	1.	w środowisku zasadowym z jednej jednostki monosacharydowej zostaje uwolniony proton.
B.	redukujące		2.	jak w każdej cząsteczce polisacharydu w warunkach kwasowych ulega pęknięciu wiązanie O-glikozydowe.
C.	utleniające		3.	w środowisku zasadowym w przypadku jednej jednostki monosacharydowej dochodzi do odtworzenia grupy aldehydowej, która w reakcjach redox z udziałem maltozy utlenia się.
D.	przewodzące		4.	jej cząsteczka ma wolną parę elektronową, która jest aktywowana pod wpływem utleniacza.

Zadanie 14. (0-2)

Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Mocznik to (*amid/ diamid/ triamid*) kwasu węglowego. Podczas jego ogrzewania w probówce można zaobserwować (*topienie się mocznika/ wydzielanie brunatnego gazu*), który ogrzewany dalej ulega rozkładowi, co potwierdza fakt, że zwilżony papierek wskaźnikowy umieszczony u wylotu próbówki zmienia kolor na (*czerwony/ niebieski*). Po ochłodzeniu zawartości próbówki – w celu sprawdzenia czy otrzymano biuret – wprowadzono roztwór wodny NaOH oraz CuSO₄ i stwierdzono pojawienie się (*czerwonego/ granatowego/ fioletowego*) zabarwienia.

Amid kwasu octowego (etanoamid) hydrolizując w środowisku kwasowym tworzy (*kwasy octowy i amoniak/ kwas octowy i sól amonowa/ węglan i amoniak*), a w środowisku zasadowym (*kwasy octowy i amoniak/ kwas octowy i sól amonowa/ sól kwasu octowego i amoniak*). Mocznik podczas hydrolizy kwasowej tworzy (*kwasy węglowy i amoniak/ tlenek węgla(IV) i amoniak/ tlenek węgla(IV) i sól amonowa*), a podczas hydrolizy zasadowej amoniak i węglan np. sodu. Odróżnienie mocznika od amidu kwasu octowego (*jest możliwe/ nie jest możliwe*) w wyniku hydrolizy kwasowej danego związku, gdyż (*obserwowane/ nie obserwowane*) są zmiany pozwalające na jednoznaczne odróżnienie tych związków.

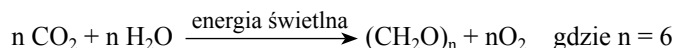
Zadanie 15. (0-1)

Uczniowie przed lekcją o cukrach zostali poproszeni o przygotowanie kilku dowolnych informacji z tego zakresu, które zostaną zweryfikowane na zajęciach z nauczycielem. Poniżej znajdują się 4 utworzone notatki.

Sprawdź ich poprawność i wskaż numer notatki, która została przygotowana właściwie. Dodatkowo wskaż błąd/ błędy w pozostałych notatkach, które uznano jako niepoprawne.

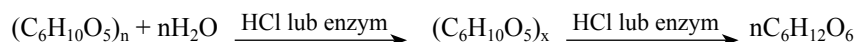
Notatka numer 1: Cukry, inaczej węglowodory, możemy podzielić na cukry proste i złożone. Przykładami cukrów prostych są: glukoza, fruktoza. Cukry złożone dzielą się na oligosacharydy (2-10 reszt cukrowych) i polisacharydy (powyżej 10 reszt cukrowych); można do nich zaliczyć maltozę czy laktozę.

Notatka numer 2: Powstawanie cukrów prostych zachodzi w wyniku fotosyntezy, której schemat wygląda następująco:



Podział wielosacharydów opiera się na różnicy w liczbie jednostek cukrowych w cząsteczce wielocukru. Cukry proste w cząsteczkach wielocukrów są połączone między sobą tzw. wiązaniem O-glikozydowym.

Notatka numer 3: Cukry złożone w wyniku długiego ogrzewania z wodą w środowisku kwasowym lub w obecności enzymów ulegają reakcji hydrolizy do monosacharydów. W przypadku oligosacharydów odbywa się to przez stadium polisacharydów.



Notatka numer 4: Cukry są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Aby wykryć polisacharydy (np. skrobię) należy dany materiał rozdrobnić w moździerzu i przenieść do osobnych probówek, następnie wprowadzić do każdej z nich kilka kropli jodiny, w której stężenie roztworu jodku potasu jest znikome. W próbkach, w których znajdowała się skrobia zostanie zaobserwowane pojawienie się granatowego zabarwienia.

Numer poprawnej notatki:

Komentarz do niepoprawnych notatek:

Zadanie 16. (0-1)

Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Sacharoza jest disacharydem roślinnym składającym się z dwóch monosacharydów (*glukozy i fruktozy/ glukozy i galaktozy/ galaktozy i fruktozy*) połączonych ze sobą wiązaniem *O*-glikozydowym. Jej wzór sumaryczny to $C_xH_yO_z$, gdzie $x = n$, $y = 3n - z - 3$, $z = n - x + 11$. Wartość n dla sacharozy wynosi (5/ 6/ 12). Należy ona do cukrów (*redukujących/ nie-redukujących/właściwych*), o czym świadczy fakt, że (*z odczynnikiem Tollensa tworzy srebrne lustro/ pod wpływem płynu Lugola zmienia zabarwienie na ciemnobrunatne/ po dodaniu jej do świeżo strąconego $Cu(OH)_2$ i podgrzaniu mieszaniny nie pojawia się barwa ceglastoczerwona*).

Odniesienia do aktualnie obowiązującej podstawy programowej, schemat punktowania, poprawne odpowiedzi:

Zadanie 1. (0-2 pkt)

I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – zakres rozszerzony 9. Węglowodory. Uczeń: 11) wyjaśnia na prostych przykładach mechanizmy reakcji substytucji, addycji, eliminacji; [...]
---	--

Schemat punktowania: 2 pkt. – za poprawne wskazanie dokończenia zdania i uzasadnienia. **1 pkt.** – za poprawne wskazanie dokończenia zdania z błędnym uzasadnieniem lub jego brakiem. **0 pkt.** – za odpowiedź niepełną lub błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: C.4.

Zadanie 2. (0-1 pkt)

I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – zakres rozszerzony 9. Węglowodory. Uczeń: 2) rysuje wzory strukturalne i półstrukturalne węglodorów; podaje nazwę węglodoru (alkanu, alkenu i alkinu – do 10 atomów węgla w cząsteczce) zapisanego wzorem strukturalnym lub półstrukturalnym; 11) wyjaśnia na prostych przykładach mechanizmy reakcji substytucji, addycji, eliminacji; zapisuje odpowiednie równania reakcji;
---	--

Schemat punktowania: 1 pkt. – za wskazanie poprawnej odpowiedzi. **0 pkt.** – za odpowiedź błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: A.

Zadanie 3. (0-1 pkt)

I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – zakres rozszerzony 9. Węglowodory. Uczeń: 15) opisuje właściwości węglodorów aromatycznych, na przykładzie reakcji benzenu i toluenu:[...] nitrowanie; pisze odpowiednie równania reakcji;
---	---

Schemat punktowania: 1 pkt. – za podkreślenie wszystkich poprawnych odpowiedzi. **0 pkt.** – za odpowiedź błędną, niepełną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: Do reakcji charakterystycznych dla związków aromatycznych należy reakcja (substytucji elektrofilowej/addycji nukleofilowej/ substytucji rodnikowej). Przykładem tej reakcji jest nitrowanie toluenu, w której grupa metylowa ($-CH_3$) w pierścieniu benzenowym kieruje grupę nitrową ($-NO_2$) w położenie (*orto i meta/ orto i para/ para i meta*). Grupa nitrowa zaliczana jest do podstawników II rodzaju i kieruje inne podstawniki w reakcji substytucji w pozycję (*orto/ para / meta*).

Zadanie 4. (0-2pkt)

Wykorzystanie i tworzenie informacji. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglodorów – alkohole i fenole. Uczeń: 1) zalicza substancję do alkoholi [...]; 4) [...] projektuje doświadczenie, którego przebieg pozwoli odróżnić alkohol monohydroksylowy od alkoholu polihydroksylowego; na podstawie obserwacji wyników doświadczenia klasyfikuje alkohol do mono- lub polihydroksylowych.
--	---

Schemat punktowania: 2 pkt. – za poprawne wybranie sposobu odróżnienia substancji wraz z uzasadnieniem. **1 pkt.** – za poprawne wybranie sposobu odróżnienia substancji bez uzasadnienia lub z błędnym uzasadnieniem. **0 pkt.** – za brak lub niewłaściwy sposób odróżnienia substancji.

Poprawna odpowiedź: B. 4.

Zadanie 5. (0-1pkt)

Wykorzystanie i tworzenie informacji. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Uczeń: 3) opisuje właściwości chemiczne alkoholi, na przykładzie etanolu i innych prostych alkoholi w oparciu o reakcje: [...] zachowanie wobec sodu [...]; 7) opisuje reakcję benzenolu z: sodem i wodorotlenkiem sodu [...]; 8) na podstawie obserwacji wyników doświadczenia (np. z NaOH) formułuje wniosek o sposobie odróżniania fenolu od alkoholu; 9) opisuje różnice we właściwościach chemicznych alkoholi i fenoli [...]
--	---

Schemat punktowania: 1 pkt. – za wybranie wszystkich czterech poprawnych odpowiedzi. **0 pkt.** – za odpowiedź błędną lub niepełną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: Fenole, w porównaniu do alkoholi, wykazują silniejsze/słabsze/porównywalne właściwości kwasowe. Z zasadą sodową tworzą sole (*tylko alkohole/tylko fenole/zarówno alkohole, jak i fenole*).

Po dodaniu roztworu wodnego (chlorku żelaza(III)/chlorku sodu/chlorku cynku(II)) do spirytusu salicylowego pojawi się (fioletowe/zielone/żółte) zabarwienie.

Zadanie 6.

Wykorzystanie i tworzenie informacji. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 11. Związki karbonylowe – aldehydy i ketony. Uczeń: 1) wskazuje na różnice w strukturze aldehydów i ketonów (obecność grupy aldehydowej i ketonowej); 4) określa rodzaj związku karbonylowego (aldehyd czy keton) na podstawie wyników próby (z odczynnikami Tollensa i Trommera); 5) planuje i przeprowadza doświadczenie, którego celem jest odróżnienie aldehydu od ketonu
--	---

Zadanie 6.1. (0-1pkt)

Schemat punktowania: 1 pkt. – za wybranie poprawnej odpowiedzi. **0 pkt.** – za błędną odpowiedź lub jej brak.

Poprawna odpowiedź: D.

Zadanie 6.2. (0-1pkt)

Schemat punktowania: 1 pkt. – za podanie poprawnej odpowiedzi. **0 pkt.** – za błędną odpowiedź lub jej brak.

Poprawna odpowiedź: Próba: Trommera.

Zadanie 7. (0-2pkt)

I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 12. Kwasy karboksylowe. Uczeń: 3) zapisuje równania reakcji otrzymywania kwasów karboksylowych [...]
---	--

Schemat punktowania: 2 pkt. – za podanie prawidłowej odpowiedzi wraz z uzasadnieniem. **1 pkt.** – za podanie prawidłowej odpowiedzi bez uzasadnienia. **0 pkt.** – za odpowiedź niepełną (samo uzasadnienie) lub błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: A. 4.

Zadanie 8. (0-2pkt)

I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 12. Kwasy karboksylowe. Uczeń: 7) projektuje doświadczalny sposób odróżnienia nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych.
---	---

Schemat punktowania: 2 pkt. – za podanie prawidłowej odpowiedzi wraz z uzasadnieniem. **1 pkt.** – za podanie prawidłowej odpowiedzi bez uzasadnienia. **0 pkt.** – za odpowiedź niepełną lub błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: C.

Uzasadnienie: obecność lub brak wiązania podwójnego w cząsteczce związku powoduje, że w przypadku kwasu oleinowego zaobserwujemy odbarwienie wody bromowej, a w przypadku kwasu masłowego – brak zmian.

Zadanie 9. (0-1pkt)

I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 12. Kwasy karboksylowe. Uczeń: 1) [...] rysuje wzory strukturalne i półstrukturalne izomerycznych kwasów karboksylowych o podanym wzorze sumarycznym; 13. Estry i tłuszcze. Uczeń: 2) [...], zapisuje równania reakcji alkoholi z kwasami karboksylowymi.
---	---

Schemat punktowania: 1 pkt. – za prawidłowe uzupełnienie wszystkich trzech zdań. **0 pkt.** – za odpowiedź niepełną lub błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: Kwas opisany w informacji do zadania 9. to (*kwasy benzoowy/ kwas fenylowy/ kwas p-metylobenzoowy*). W reakcji otrzymywania estru odpowiedzialnego za aromat miodu bierze udział wspomniany wcześniej kwas i (*alkohol etylowy/ kwas etanowy/ kwas etanodiowy*). Reakcja ta zachodzi przy udziale (*kwasy siarkowe(IV)/ kwasu siarkowego(VI)/ zasady sodowej*).

Zadanie 10. (0-1pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
Wykorzystanie i tworzenie informacji	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 14. Związki organiczne zawierające azot. Uczeń: 14) tworzy wzory dipeptydów i tripeptydów, powstających z podanych aminokwasów, oraz rozpoznaje reszty podstawowych aminokwasów (glicyny, alaniny i fenylalaniny) w cząsteczkach di- i tripeptydów.

Schemat punktowania: 1 pkt. – za poprawne wskazanie odpowiedzi. **0 pkt.** – za odpowiedź błędną lub brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: A.

Zadanie 11. (0-1pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 14. Związki organiczne zawierające azot. Uczeń: 13) zapisuje równanie reakcji kondensacji dwóch cząsteczek aminokwasów i wskazuje wiązanie peptydowe w otrzymanym produkcie 15) planuje i wykonuje doświadczenie, którego wynik dowiedzie obecności wiązania peptydowego w analizowanym związku (próba biuretowa). 15. Białka. Zdający: 4) planuje i wykonuje doświadczenie pozwalające na identyfikację białek (reakcja biuretowa i ksantoproteinowa).

Schemat punktowania: 1 pkt. – za poprawne wskazanie określeń w każdym nawiasie. **0 pkt.** – za poprawne wskazanie określeń w dwóch lub mniej nawiasach lub brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: Walilotyrozyna jest to dipeptyd, który otrzymuje się w wyniku (*polimeryzacji/ kondensacji/ polikondensacji*) waliny i tyrozyny. W wyniku reakcji tego dipeptydu z mieszaniną nitrującą (*nie obserwujemy zmian/ obserwujemy wytrącenie się białego osadu/ obserwujemy pojawienie się żółtego zabarwienia*). W reakcji dipeptydu ze świeżo strąconym wodorotlenkiem miedzi(II) (*zaobserwowano/ nie zaobserwowano*) pojawienia się (*granatowej/ fioletowo-różowej/ szafirowej*) barwy.

Zadanie 12. (0-2pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 9. Węglowodory. Uczeń: 15) opisuje właściwości węglowodórów aromatycznych, na przykładzie reakcji benzenu i toluenu: spalanie, reakcje z Cl ₂ lub Br ₂ wobec katalizatora lub w obecności światła, nitrowanie; pisze odpowiednie równania reakcji. 14. Związki organiczne zawierające azot. Uczeń: 6) zapisuje równania reakcji fenylaminy (aniliny) z kwasem solnym i wodą bromową.

Schemat punktowania: 2 pkt. – za poprawne wskazanie produktu głównego przeprowadzonej reakcji wraz z poprawnym uzasadnieniem. **1 pkt.** – za poprawne wskazanie produktu głównego przeprowadzonej reakcji, ale z błędnym uzasadnieniem lub bez uzasadnienia. **0 pkt.** – za błędne wskazanie produktu głównego przeprowadzonej reakcji, nawet jeśli uzasadnienie było prawidłowe lub brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: A. 2.

Zadanie 13 (0-2pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 16. Cukry. Uczeń: 7) wyjaśnia, dlaczego maltoza posiada właściwości redukujące (...)

Schemat punktowania: 2 pkt. – za poprawne wskazanie dokończenia zdania i uzasadnienia. **1 pkt.** – za poprawne wskazanie dokończenia zdania z błędnym uzasadnieniem lub jego brakiem. **0 pkt.** – za odpowiedź niepełną lub błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: B. 3

Zadanie 14. (0 – 2 pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 14. Związki organiczne zawierające azot. Uczeń: 7) zapisuje równania reakcji acetamidu z wodą w środowisku kwasu siarkowego(VI) i z roztworem NaOH; 9) analizuje budowę cząsteczki mocznika (m.in. brak fragmentu węglowodorowego) i wynikające z niej właściwości,

Schemat punktowania: 2 pkt. – za poprawne wskazanie określeń we wszystkich nawiasach. **1 pkt.** – za poprawne wskazanie określeń w 4-7 nawiasach. **0 pkt.** – za odpowiedź niepełną (wskazanie poprawne mniej niż 4 określeń), błędną albo brak odpowiedzi.

Poprawna odpowiedź: Mocznik to (*amid/diamid/triamid*) kwasu węglowego. Podczas jego ogrzewania w probówce można zaobserwować (*topnienie się mocznika/wydzielanie brunatnego gazu*), który ogrzewany dalej ulega rozkładowi co potwierdza fakt, że zwilżony papierek wskaźnikowy umieszczony u wylotu probówki zmienia kolor na (*czerwony/niebieski*). Po ochłodzeniu zawartości probówki – w celu sprawdzenia czy otrzymano biuret – wprowadzono roztwór wodny NaOH oraz CuSO_4 i stwierdzono pojawienie się (*czerwonego/granatowego/fioletowego*) zabarwienia.

Amid kwasu octowego (etanoamid) hydrolizując w środowisku kwasowym tworzy (*kwas octowy i amoniak/kwas octowy i sól amonową/węglan i amoniak*), a w środowisku zasadowym (*kwas octowy i amoniak/kwas octowy i sól amonową/sól kwasu octowego i amoniak*). Mocznik podczas hydrolizy kwasowej tworzy (*kwas węglowy i amoniak/tlenek węgla(IV) i amoniak/tlenek węgla(IV) i sól amonową*), a podczas hydrolizy zasadowej amoniak i węglan np. sodu. Odróżnienie mocznika od amidu kwasu octowego (*jest możliwe/nie jest możliwe*) w wyniku hydrolizy kwasowej danego związku, gdyż (*obserwowane/nie obserwowane*) są zmiany pozwalające na jednoznaczne odróżnienie tych związków.

Zadanie 15. (0-1pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 16. Cukry. Uczeń: 1) dokonuje podziału cukrów na proste i złożone (...) 2) wskazuje na pochodzenie cukrów prostych, zawartych np. w owocach (fotosynteza). 11) zapisuje uproszczone równanie hydrolizy polisacharydów (skrobi i celulozy).

Schemat punktowania: 1 pkt. – za wskazanie poprawnej notatki i wszystkich właściwych komentarzy. **0 pkt.** – za wskazanie błędnej notatki lub za brak odpowiedzi, za wskazanie nie wszystkich lub błędnych komentarzy, lub brak komentarzy.

Numer poprawnej notatki: 2

Komentarz do niepoprawnych notatek:

- Notatka nr 1 – Cukry, inaczej **węglowodory**,
- Notatka nr 3 – W przypadku **oligosacharydów** odbywa się to przez stadium **polisacharydów** ...
- Notatka nr 4 – Wynik testu w każdej probówce będzie taki sam, bo analizujemy ten sam materiał.

Zadanie 16. (0-1pkt)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 16. Cukry. Uczeń: 1) dokonuje podziału cukrów na proste i złożone (...) 7) wyjaśnia dlaczego (...) sacharoza nie wykazuje właściwości redukujących

Schemat punktowania: 1 pkt. – za poprawne wskazanie określeń we wszystkich nawiasach

0 pkt. – za poprawne wskazanie określeń w 1,2 lub 3 nawiasach, za błędne wskazania lub brak odpowiedzi

Poprawna odpowiedź: Sacharoza jest disacharydem roślinnym składającym się z dwóch monosacharydów (glukozy i fruktozy/glukozy i galaktozy/ galaktozy i fruktozy) połączonych ze sobą wiązaniem Oglikozydowym. Jej wzór sumaryczny to $C_xH_yO_z$, gdzie $x = n$, $y = 3n - z - 3$, $z = n - x + 11$. Wartość n dla sacharozy wynosi (5/6/12). Należy ona do cukrów (redukujących/niereduujących/właściwych), o czym świadczy fakt, że (z odczynnikiem Tollensa tworzy srebrne lustro/pod wpływem płynu Lugola zmienia zabarwienie na ciemnobrunatne/po dodaniu jej do świeżo strąconego $Cu(OH)_2$ i podgrzaniu mieszaniny nie pojawia się barwa ceglano-czerwona).

Komentarz dydaktyczny:

Niektóre z zadań wykraczają poza podstawę programową, ale wtedy Nauczyciel może dodać tzw. informację wstępną zawierającą te nowe treści (jak np. zadanie 12).

Wybrane zadania (np. zadanie 2, 6, 8, 10, 15) wykorzystywane np. na lekcjach bieżących lub powtórzeniowych można poszerzyć o dodatkowe polecenie: *Znajdź wszystkie błędy i stwórz poprawne rozwiązanie / poprawną notatkę.*

mgr Sara Burtan, mgr Anna Kaciczak-Domagata, mgr Paulina Korzeniowska, mgr Justyna Łagosz, mgr Marlena Łodyga
absolwentki Wydziału Chemii UJ w Krakowie, 2018; uczestniczki kursu: Pomiar dydaktyczny

dr Małgorzata Krzeczowska
Wydział Chemii UJ, Kraków, malgorzata.krzeczowska@uj.edu.pl

Sztuczne liście

Europejscy naukowcy i firmy połączyli siły, by opracować w ciągu kilku najbliższych lat urządzenia do sztucznej fotosyntezy. Dzięki „sztucznej liściowi” można byłoby produkować paliwa (lub potrzebne w przemyśle związki chemiczne) korzystając nie z ropy naftowej czy węgla kopalnego, ale ze światła słonecznego, wody i dwutlenku węgla.

Prognozy przeprowadzone przez niezależne agencje energetyczne mówią, że pod koniec XXI wieku drastycznie spadnie nam na Ziemi dostępność paliw kopalnych. Nie będziemy mogli tak jak dotąd napędzać samochodów czy ogrzewać mieszkań, ale i produkować różnych niezbędnych związków chemicznych. Bez ropy naftowej będzie np. problem, aby wytwarzać nawozy sztuczne, kosmetyki czy opakowania – twierdzi w rozmowie z PAP dr hab. Joanna Kargul, kierownik Laboratorium Fotosyntezy i Paliw Słonecznych UW.

Nadzieją na rozwiązanie tego problemu jest sztuczna fotosynteza. Przeprowadzające je urządzenia (nazywane czasem sztucznymi liśćmi) będą w stanie dzięki energii Słońca przetwarzać łatwo dostępne związki - dwutlenek węgla, wodę, azot czy tlen – w paliwa czy potrzebne w danym momencie związki chemiczne. Dzięki temu paliwa kopalne będzie można zastąpić paliwami słonecznymi.

Europejskie konsorcjum SUNERGY, skupiające najlepszych naukowców i inżynierów z wielu państw europejskich oraz firmy, opracowało mapę drogową, która wskazuje, jak do 2025 r. na dużą skalę produkować i wdrożyć sztuczne liście, a wtedy do 2030 roku doprowadzić do tego, że będziemy pochłaniać więcej

dwutlenku węgla niż go emitować. Ich zdaniem jest to plan możliwy do wykonania przy połączeniu sił najlepszej myśli technologicznej oraz odpowiedniego długoterminowego finansowania w ramach np. programu Green Deal z UE.

W czym sztuczny liść ma być lepszy od prawdziwego? Zwykły liść wyprodukuje w fotosyntezie cukier i inne molekuly potrzebne do życia. Tylko niewielką część powstałych tam związków można potem przerobić na paliwo. „Sztuczny liść” upraszcza obieg elektronów tak, żeby szybko wytworzyć związek chemiczny, który nas interesuje, używając prostych substratów jak woda, dwutlenek węgla, czy azot w procesach napędzanych energią słoneczną – tłumaczy badaczka.

Sztuczny liść ma więc być lepszy od prawdziwego przede wszystkim w wydajności i w dostosowaniu produkowanych w nim związków do aktualnych potrzeb.



Źródło – PAP – Nauka w Polsce



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

66. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap II

ZADANIA TEORETYCZNE

ZADANIE 1***Siła jonowa a równowagi w roztworach wodnych***

Czynniki wpływające na równowagi jonowe w rzeczywistych roztworach mogą być bardzo złożone i przez to trudne do precyzyjnego opisu. Porównanie rozważań teoretycznych z wynikami doświadczalnymi pozwala na opracowanie odpowiednich modeli, ułatwiających nam zrozumienie przyczyn różnic między wyidealizowanymi i rzeczywistymi roztworami soli.

Jednym z czynników wpływających na złożoność opisu równowag jonowych w roztworach wodnych mocnych elektrolitów są oddziaływania elektrostatyczne między jonami rozpuszczonej i zdysocjowanej soli, których ilościową miarą w teorii Debye'a-Hückela jest tzw. moc jonowa roztworu I . Decyduje ona o współczynnikach aktywności jonów w sposób, który dla rozcieńczonych roztworów mocnych elektrolitów ($I < 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) może być wyrażony uproszczoną zależnością (granicznym prawem Debye'a-Hückela):

$$-\log_{10} f_X = A z_X^2 \sqrt{I}$$

gdzie symbol A oznacza stałą charakterystyczną dla rozpuszczalnika, dla wody przyjmującą wartość 0,509 (w temperaturze 298,15 K). W związku z tym wyrażenia na stałe termodynamiczne (takie jak np. iloczyn rozpuszczalności) powinny być zapisywane z użyciem aktywności poszczególnych indywiduów, a nie ich stężeń, w celu zachowania niezależności tych stałych od stężeń poszczególnych substancji, a zachowania jedynie ich zależności od temperatury.

Gwoli ścisłości należy zaznaczyć, iż współczynników aktywności poszczególnych jonów obliczonych zgodnie z modelem teoretycznym nie można zweryfikować doświadczalnie – możliwe jest tylko wyznaczenie średniego współczynnika aktywności dla wszystkich jonów obecnych w roztworze.

Polecenia:

- Zakładając stosowalność granicznego prawa Debye'a-Hückela, wyraż aktywność jonu X o stężeniu $[X]$ w funkcji danej siły jonowej roztworu I .
- Oblicz stężenia roztworów chlorku sodu, azotanu(V) baru i heksacyjanożelazianu(II) potasu, jeżeli każdy z nich charakteryzuje się siłą jonową równą $0,0009 \text{ mol dm}^{-3}$.
- Oblicz współczynniki aktywności oraz aktywność jonów sodu, baru i heksacyjanożelazianu(II) w roztworach opisanych w podpunkcie **b**.

- Heksacyjanożelazian(II) cynku charakteryzuje się iloczynem rozpuszczalności wynoszącym $K_{so} = 2,10 \cdot 10^{-16}$. Zakładając dwa modele rozwiązania – z użyciem stężeń oraz aktywności, oblicz odpowiednio minimalne stężenie i minimalną aktywność jonów cynku, dla których rozpoczyna się wytrącanie osadu pod wpływem dodawania soli cynku do roztworu heksacyjanożelazianu(II) z podpunktu **b**. Załóż, że dodatek jonów cynku nie zmienia siły jonowej roztworu i jego objętości.

W podpunkcie **d**, założono, iż dodatek jonów cynku nie zmienia znacząco siły jonowej roztworu, co upraszcza obliczenia. Warto jednak zauważyć, że nie zawsze takie założenia są możliwe.

Do roztworu chlorku baru o stężeniu $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dodawano siarczan(VI) sodu o takim stężeniu, że wpłynęło to znacząco na siłę jonową roztworu, nie zmieniając praktycznie jego objętości.

- Wiedząc, że możliwe jest skorzystanie z granicznego prawa Debye'a-Hückla, wyprowadź równanie, w którym jedyną niewiadomą będzie stężenie jonów siarczanowych(VI) odpowiadające sytuacji, gdy iloczyn aktywności jonów Ba^{2+} i SO_4^{2-} zrówna się z iloczynem rozpuszczalności siarczanu(VI) baru ($K_{so} = 1,00 \cdot 10^{-10}$).
- W roztworach rozpuszczalnych soli srebra(I) oraz wapnia wytrącano osady dodając do nich w nadmiarze, odpowiednio, roztwory chlorku sodu i węglanu sodu. Mimo uwzględnienia aktywności, obliczone teoretycznie rozpuszczalności były mniejsze niż obserwowana w rzeczywistości rozpuszczalność obu trudnorozpuszczalnych soli. Wyjaśnij, co może być przyczyną zaistniałego zjawiska, osobno dla każdego z dwóch przypadków.

ZADANIE 2***Piryt***

Piryt jest szeroko rozpowszechnionym minerałem, będącym surowcem do otrzymywania dwutlenku siarki i surowki żelaza. Ze względu na swoją barwę nazywany jest „złotem głupców”. Piryt tworzy kryształy regularne o typie strukturalnym NaCl. W strukturze tego związku jony żelaza obsadzają pozycje jonów sodowych i tworzą regularną sieć najgęstszego upakowania. Warstwy o najgęstszym upakowaniu kul ułożone są w sekwencji ABCABC i obsadzają płaszczyzny sieciowe opisane wskaźnikami Millera (1 1 1). Atomy żelaza w pirycie występują jako

niskospinowe, dwudodatnie jony i każdy z nich otoczony jest sześcioma atomami siarki. Środki ciężkości anionów leżą w pozycjach jonów chlorkowych i są ułożone skośnie w stosunku do krawędzi komórki elementarnej. Każdy atom siarki ma w swoim najbliższym otoczeniu trzy jony żelaza. Piryty bardzo często występuje jako faza niestechiometryczna, w której występuje deficyt siarki. Wakancje atomów siarki w sieci krystalicznej (czyli defekty punktowe sieci krystalicznej, będące wynikiem nie obsadzonej pozycji atomu siarki) powodują zmianę koordynacji części atomów żelaza i w dużym stopniu wpływają na właściwości fizyczne takiej fazy. Gęstość stechiometrycznego piryty, wyznaczona na podstawie danych strukturalnych, wynosi $5,000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Stosując metodę wzrostu kryształów z fazy gazowej przy pomocy transportu chemicznego (CVT) otrzymano izometryczne monokryształy związku **P1** o średnicy kilku milimetrów. Refleksy widoczne na dyfraktogramie proszkowym przypisano do fazy piryty. Na zmierzonym obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano przesunięcie wszystkich refleksów ku wyższym kątom 2θ w porównaniu z wzorcowym obrazem dyfrakcyjnym. W zakresie kątów 2θ do 50° występowało pięć refleksów przy kątach: $28,55^\circ$, $33,09^\circ$, $37,13^\circ$, $40,82^\circ$ i $47,50^\circ$ (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Próbkę sproszkowanego związku **P1** o masie 349 mg umieszczono w zlewce, dodano 6 cm^3 roztworu bromu w czterochlorku węgla (o stężeniu $40\%_{\text{obj}}$) i pozostawiono pod przykryciem. Następnie do roztworu dodano 10 cm^3 stężonego kwasu azotowego(V) i ogrzewano zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym przez około godzinę, po czym odparowano zawartość zlewki praktycznie do sucha. Po ostudzeniu dodano 50 cm^3 wody, splukano ścianki zlewki oraz szkiełko zegarkowe, a następnie do zlewki dodawano roztwór amoniaku o stężeniu 25% aż do uzyskania zasadowego odczynu roztworu. Uzyskany roztwór z osadem przesączono na sączku. Roztwór poddano analizie jakościowej i zidentyfikowano w nim, m.in. jony bromkowe oraz siarczanowe(VI). Osad bardzo dokładnie przemyto i wysuszono, a następnie wyprażono go w temperaturze 1000°C . Masa produktu prażenia wyniosła 240 mg.

Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny piryty.
- Narysuj wzór elektronowy anionu występującego w pirycie.
- Narysuj komórkę elementarną piryty i zaznacz w niej położenia jonów żelaza(II).
- Oblicz parametry komórki elementarnej kryształu piryty (wynik podaj z dokładnością do $0,001 \text{ \AA}$).
- Wyznacz odległości pomiędzy warstwami obsadzonymi jonami żelaza o najgęstszym upakowaniu kul, ułożonych w sekwencji ABCABC.
- Wyjaśnij, dlaczego jony żelaza(II) występujące w stechiometrycznym pirycie są diamagnetyczne.
- Podaj zbilansowane równanie połówkowej reakcji utleniania (w formie jonowej) zachodzącej podczas roz-

twarzania piryty za pomocą mieszaniny bromu i kwasu azotowego(V).

- Ustal stechiometrię związku **P1**. Przedstaw odpowiednie obliczenia.
- Oblicz, ile atomów siarki znajduje się w kryształce związku **P1** o pokroju sześcianu i długości krawędzi $5,0 \text{ mm}$.

W obliczeniach przyjmij wartość stałej Avogadra $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ oraz następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H – 1,008; O – 16,00; S – 32,06; Fe – 55,84

ZADANIE 3

Wyznaczanie średniej masy molowej polistyrenu z pomiarów lepkości

Lepkość to wielkość, która określa odporność płynu (np. roztworu) na odkształcenie. Im wyższa lepkość, tym płyn ulega trudniej odkształceniu/przepływowi. Na podstawie pomiarów lepkości można wyznaczyć lepkościowo średnią masę molową polimeru M_η od której zależą jego właściwości użytkowe.

Związek pomiędzy lepkością a średnią masą molową M_η (wyrażoną w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) opisuje równanie:

$$\eta_{\text{lim}} = K(M_\eta)^\alpha \quad (1)$$

gdzie: η_{lim} to lepkość graniczna, K i α to parametry zależne od rozpuszczalnika i polimeru.

Na lepkość graniczną roztworu polimeru ma wpływ struktura, jaką przyjmuje on w roztworze, którą opisuje parametr α . Dla polimerów w formie prostych łańcuchów/pałeczek (np. dla polimerów jonowych oddziaływania pomiędzy grupami bocznymi łańcucha mogą powodować wyprostowanie łańcucha głównego polimeru) jego wielkość wynosi 2, a jeżeli przyjmie on formę kłęбка zupełnie nie oddziałującego z otoczeniem, to wielkość ta spadnie do 0. Jeżeli $\alpha = 0,5$, to oddziaływania pomiędzy segmentami łańcucha polimeru oraz pomiędzy cząsteczką polimeru i rozpuszczalnikiem równoważą się. Dla $\alpha \approx 0,8$ (np. dla roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie w $T = 30^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,735$) oddziaływania polimeru z rozpuszczalnikiem przeważają nad oddziaływaniami pomiędzy segmentami łańcucha polimeru, w związku z czym cały łańcuch polimeru ulega solwatacji.

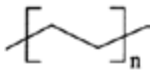
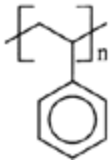
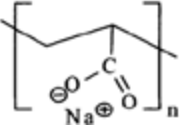
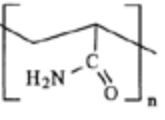
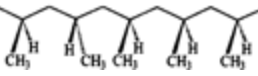
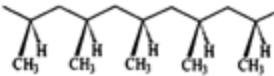
Lepkość graniczną wyznacza się z zależności lepkości roztworu η od stężenia polimeru c (Rys.1):

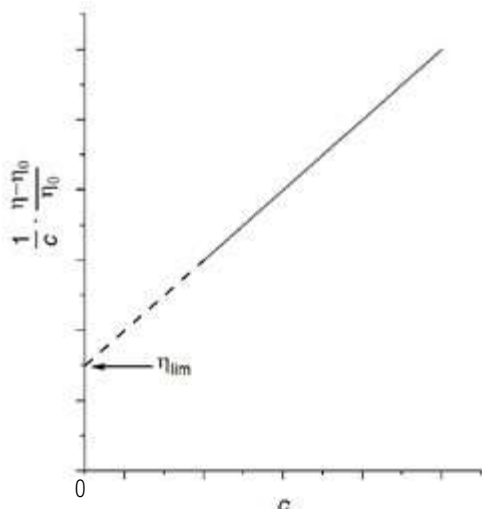
$$\eta_{\text{lim}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right), \quad (2)$$

gdzie η_0 to lepkość czystego rozpuszczalnika, $\eta(c)$ to lepkość roztworu polimeru o stężeniu c , a wielkość $\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0}$ nosi nazwę lepkości względnej (wielkość bezwymiarowa).

Polistyren jest jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych. Wraz ze zwiększaniem masy molowej polistyrenu rośnie jego wytrzymałość na rozciąganie, twardość i odporność na uderzenie. Szeroko rozpowszechnionymi rodzajami polistyrenu są: polistyren ogólnego przeznaczenia

Tabela 2. Lista polimerów

	Polimer 1	Polimer 2	Uwagi
1.	 polietylen	 polistyren	
2.	 poliakrylan	 poliakrylamid	Przyjmij, że parametr K ma zbliżoną wartość dla obu rozтворów polimerów. Polimery rozpuszczone w wodnym roztworze NaCl.
3.	 ataktyczny polipropylen (losowe ułożenie grup łańcucha bocznego)	 izotaktyczny polipropylen (grupy łańcucha bocznego po jednej stronie łańcucha głównego polimeru)	$\alpha \approx 0,8$



Rys. 1 Wyznaczanie lepkości granicznej.

czenia (GPPS) oraz polistyren spienialny (EPS). Masa cząsteczkowa spienialnego polimeru styrenowego osiąga nawet $400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i jest ona o około $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mniejsza od masy cząsteczkowej polistyrenu ogólnego przeznaczenia.

Polecenia:

- Na podstawie danych z Tabeli 1, oblicz wartość parametru $\frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c) - \eta_0}{\eta_0} \right)$ dla każdego z podanych stężeń polistyrenu rozpuszczonego w toluenie. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$.
- Wyznacz lepkość graniczną dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C korzystając z linijki, arkusza odpowiedzi i wyników uzyskanych w punkcie a. Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$.
- Dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C parametry K i α wynoszą odpowiednio $0,0088\text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,750$. Korzystając z tych danych oraz z lepkości granicznej otrzymanej w punkcie b, oblicz lepkościowo średnią masę molową polistyrenu. Wynik podaj w $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ z dokładnością do pełnych tysięcy.
- Parametry K i α zależą od temperatury. Wiedząc, że dla roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 20°C parametry K i α wynoszą odpowiednio $0,0122\text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,722$, oblicz lepkość graniczną polimeru o lepko-

ściowo średniej masie molowej obliczonej w punkcie c w temperaturze 20°C . Wynik podaj w cm^3/g z dokładnością do $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$.

- Zależność (1) spełniona jest w ograniczonym zakresie mas molowych polimeru. Wykreśl zależność logarytmu lepkości granicznej od logarytmu lepkościowo średniej masy molowej roztworu polistyrenu w tetrahydrofuranie w temperaturze 30°C wiedząc, że:
 - dla $M_n = 20000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ lepkość graniczna wynosi $\eta_{\text{lim}} = 14\text{ cm}^3/\text{g}$,
 - jeżeli $M_n \leq 20000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ to oddziaływania pomiędzy segmentami łańcucha polistyrenu oraz pomiędzy cząsteczką polistyrenu i tetrahydrofuranem równoważą się (oraz $K = 0,10$) (wykreśl prostą dla co najmniej 4 punktów),
 - dla większych wartości M_n niż $20000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ cały łańcuch polistyrenu ulega solwatacji przez tetrahydrofuran (oraz $K = 0,01$) (wykreśl prostą dla co najmniej 4 punktów).
- Określ, który polimer z każdej z podanej w Tabeli 2. pary, będzie miał większą lepkość graniczną lub podaj, że lepkość graniczna będzie niemal taka sama. Odpowiedź uzasadnij. Załóż taki sam stopień polimeryzacji dla obu polimerów z danej pary.

ZADANIE 4

Wieloletapowa synteza związku farmakologicznie aktywnego

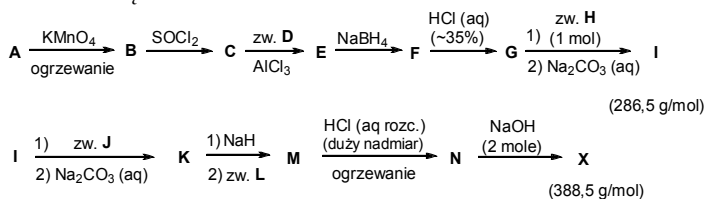
Związek **X** jest substancją aktywną obecną w kilku lekach o działaniu przeciwhistaminowym, stosowanych w łagodzeniu objawów chorób o podłożu alergicznym. Zazwyczaj w farmaceutykach występuje pod postacią soli **N**, w formie racemicznej lub jako enancjomer o konfiguracji absolutnej **R**.

Związek **X** ma masę molową $388,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ i zawiera $64,86\%_{\text{mas}}$ węgla, $6,44\%_{\text{mas}}$ wodoru, $7,21\%_{\text{mas}}$ azotu, a resztę stanowi chlor i tlen. Jego strukturę można przedstawić

Tabela 1. Lepkość względna roztworu polistyrenu w toluenie w temperaturze 30°C .

stężenie polistyrenu w g/cm^3	lepkość względna roztworu
0,001	1,047
0,002	1,097
0,005	1,263
0,007	1,389
0,010	1,598

w formie jonu obojnaczego. Racemiczny **X** został otrzymany w wyniku wieloetapowej syntezy przedstawionej na poniższym schemacie, rozpoczynającej się od utlenienia związku **A**.



Stosowane skróty: *aq* – roztwór wodny; *zw.* – związek

Związek **A** poza węglem i wodorem zawiera jeszcze chlor, który stanowi 28,06%_{mas}. W jego widmie ¹³C NMR widocznych jest 5 sygnałów, natomiast masa molowa nie przekracza 200 g·mol⁻¹. W wyniku utleniania **A** za pomocą KMnO₄ powstaje związek **B**, w którym zawartość chloru wynosi 22,68%_{mas}.

Związek **D** to węglowodór o temperaturze wrzenia poniżej 100°C, w którego widmach ¹H i ¹³C NMR widoczny jest tylko jeden sygnał.

Związek **H** poza węglem i wodorem zawiera jeszcze azot, który stanowi 32,56% jego masy. W widmie ¹³C NMR tego związku widoczny jest tylko jeden sygnał.

Związek **I** powstaje w wyniku reakcji równomolowych ilości **G** i **H**, a następnie przemycia mieszaniny reakcyjnej wodnym roztworem węglanu sodu. Masa molowa **I** wynosi 286,5 g·mol⁻¹.

Związek **J** ma wzór sumaryczny C₂H₅ClO.

Związek **L**, którego masa molowa wynosi 122,5 g·mol⁻¹, zawiera chlor i może być otrzymany z **J** w wyniku utleniania za pomocą nadmiaru CrO₃, a następnie reakcji z etanolem wobec stężonego kwasu siarkowego.

Polecenia:

- Podaj wzory sumaryczne związków **X**, **A**, **B**, **H** i **I**.
- Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **N** oraz związku **X**.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych (g·mol⁻¹): C – 12,0; H – 1,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

ZADANIE 5

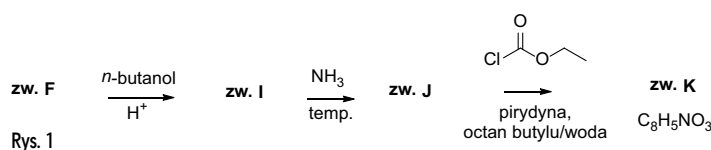
Od fajerwerków do leków przeciwbakteryjnych

Mimo że głównymi składnikami fajerwerków są związki nieorganiczne, materiały te zawierają również związki organiczne, które eksplodując wydają charakterystyczne dźwięki. Niektóre z tych związków organicznych są powszechnie wykorzystywane w syntezie substancji farmaceutycznie czynnych.

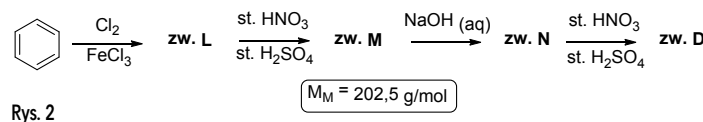
Związki **A**, **B**, **C** oraz **D** to typowe organiczne składniki fajerwerków zbudowane z węgla, wodoru i tlenu, a w niektórych przypadkach również azotu oraz metali alkalicznych. Masy molowe tych związków zawierają się pomiędzy 150 a 250 g·mol⁻¹.

Związek **A**, zbudowany w 49,42% z węgla i 3,56% wodoru, jest związkiem pochodzenia roślinnego, występującym samodzielnie lub jako składnik tanin. Związek ten posiada cztery grupy funkcyjne mogące pełnić funkcję donora wiązania wodorowego, a w roztworach wodnych wykazuje właściwości słabego kwasu trójprotonowego (pK_{a1} = 4,26, pK_{a2} = 8,7, pK_{a3} = 11,45). Ogrzewanie związku **A** powoduje odłączenie cząsteczki niepalnego gazu, co wiąże się ze zmniejszeniem masy cząsteczkowej o 25,8 % i prowadzi do utworzenia 1,2,3-trójpodstawionego związku aromatycznego. Wiadomo również, że związki **A** i **D** mają taką samą liczbę podstawników w pierścieniu aromatycznym oraz po jednej płaszczyźnie symetrii prostopadłej do pierścienia.

Związki **B** i **C** to sole o różnej masie cząsteczkowej, ale takiej samej masie nominalnej (czyli masie cząsteczkowej zaokrąglonej do liczby całkowitej). Związek **B**, złożony w 52,51%_{mas} z węgla, 3,15%_{mas} wodoru i 29,98%_{mas} tlenu, jest solą związku **F**. Związek **F** poddany reakcji z bezwodnikiem octowym w obecności kwasu fosforowego(V) prowadzi do powstania związku **G**, stosowanego jako lek przeciwbólowy i przeciwzapalny. Reakcja związku **F** z kwasem azotowym(V) w obecności kwasu octowego, a następnie redukcja głównego produktu tej reakcji za pomocą wodoru w obecności Pd/C, prowadzi do 1,2,4-postawionego związku **H**, który jest stosowany w leczeniu zapaleń dróg jelitowych. Natomiast poddanie związku **F** sekwencji reakcji przedstawionej na Rys. 1 prowadzi do dwupierścieniowego związku **K** o właściwościach przeciwbakteryjnych. O związku **C** wiadomo, że zawiera w swej budowie pierścień 6-członowy, złożony jest w 52,5% z węgla i jest solą związku, który ma tylko jedną grupę funkcyjną zawierającą heteroatom.



Związek **D** jest silnym kwasem (pK_a < 1), który można otrzymać z benzenu w czteroetapowej sekwencji reakcji (Rys. 2).



Polecenia:

- Narysuj wzory szkieletowe związków **A**, **B**, **C** i **D**.
- Narysuj wzory szkieletowe związków **G**, **H**, **I**, **J**, **K**.
- Narysuj wzory szkieletowe związków **L**, **M**, **N**.
- Biorąc pod uwagę własności kwasowo-zasadowe związku **A** opisane w zadaniu, narysuj najbardziej prawdopodobną formę protonacyjną tego związku w roztworze wodnym o (i) pH wynoszącym 6,5 oraz (ii) 12,2.
- Narysuj ponownie związek **D** i wskaż grupę funkcyjną odpowiadającą za jego właściwości kwasowe. Wyjaśnij przyczynę tak dużej kwasowości.

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

C – 12,0; H – 1,0; N – 14,0; O – 16,0; Cl – 35,5.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

a. Współczynnik aktywności jonu X można wyrazić wzorem:

$$f_X = 10^{-Az_X^2 \sqrt{I}}$$

Tym samym wyrażenie na aktywność jonu X przyjmuje postać:

$$\{X\} = 10^{-Az_X^2 \sqrt{I}} \frac{[X]}{C_0}$$

gdzie C_0 oznacza stężenie standardowe równe $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zapis wzoru bez C_0 jest dopuszczalny – podzielenie przez stężenie standardowe ma unaocznąć fakt, iż logarytmowaniu poddaje się wartość bezwymiarową, a nie stężenie.

b. Siłę jonową roztworu obliczamy korzystając z wyrażenia:

$$I = \frac{1}{2} \sum_X [X] z_X^2$$

Dla roztworu chlorku sodu:

$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{Cl}^-] z_{\text{Cl}^-}^2) = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Biorąc pod uwagę zależność między stężeniami $C_{\text{NaCl}} = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ i wartości ładunków poszczególnych jonów (w jednostkach ładunku elementarnego), otrzymuje się ostateczne wyrażenie:

$$\frac{1}{2} (2 \cdot C_{\text{NaCl}}) = 0,0009$$

$$C_{\text{NaCl}} = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Analogicznie dla roztworu azotan(V) baru:

$$[\text{Ba}^{2+}] = C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \text{ oraz } [\text{NO}_3^-] = 2 \cdot C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$

$$I_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = \frac{1}{2} ([\text{Ba}^{2+}] z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + [\text{NO}_3^-] z_{\text{NO}_3^-}^2) = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{2} (C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot 4 + 2 \cdot C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}) = 0,0009$$

$$C_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Dla roztworu heksacyjanożelazianu(II) potasu:

$$[\text{K}^+] = 4 \cdot C_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \text{ oraz } [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = C_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$$

$$I_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = \frac{1}{2} ([\text{K}^+] z_{\text{K}^+}^2 + [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] z_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^2) = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{2} (4 \cdot C_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + C_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \cdot 16) = 0,0009$$

$$C_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Jak widać, im większy (bezwzględny) ładunek jonu, tym większy jest jego wkład do siły jonowej roztworu.

c. Stężenia wymienionych jonów, zgodnie z poprzednim podpunktem, są następujące:

$$[\text{Na}^+] = 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,0003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Współczynniki aktywności poszczególnych jonów należy obliczyć z poniższego wyrażenia, którego można użyć ze względu na niewielką moc jonową analizowanych roztworów.

$$f_X = 10^{-Az_X^2 \sqrt{I}}$$

Otrzymujemy:

$$f_{\text{Na}^+} = 10^{-0,509 \sqrt{0,0009}} = 0,965$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,509 \cdot 4 \cdot \sqrt{0,0009}} = 0,869$$

$$f_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 10^{-0,509 \cdot 16 \cdot \sqrt{0,0009}} = 0,570$$

Dla tej samej siły jonowej roztworów (w zakresie niskich stężeń) jony o wyższym bezwzględnym ładunku charakteryzują się niższymi współczynnikami aktywności.

Aktywności wymienionych jonów są więc następujące:

$$\{\text{Na}^+\} = f_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] = 0,965 \cdot 0,0009 = 8,69 \cdot 10^{-4}$$

$$\{\text{Ba}^{2+}\} = f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] = 0,869 \cdot 0,0003 = 2,61 \cdot 10^{-4}$$

$$\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\} = f_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0,570 \cdot 9 \cdot 10^{-5} = 5,13 \cdot 10^{-5}$$

d. Zgodnie z wariantem pierwszym (będącym popularnym w literaturze przybliżeniem), iloczyn rozpuszczalności wyraża się poprzez stężenia jonów:

$$K_{\text{so}} = [\text{Zn}^{2+}]^2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$$

Tym samym minimalne stężenie Zn^{2+} , dla którego rozpoczyna się wytrącanie osadu jego heksacyjanożelazianu(II), wynika z warunku osiągnięcia wartości iloczynu rozpuszczalności:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \sqrt{\frac{K_{\text{so}}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}} = \sqrt{\frac{2,10 \cdot 10^{-16}}{9 \cdot 10^{-5}}} = 1,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zgodnie z wariantem drugim, iloczyn rozpuszczalności wyraża się poprzez aktywności jonów. W ramach założenia, iż niewielki dodatek jonów cynku nie zmieni siły jonowej roztworu, a tym samym aktywności heksacyjanożelazianu(II), niezbędna do rozpoczęcia wytrącania osadu, minimalna aktywność Zn^{2+} wynosi:

$$\{\text{Zn}^{2+}\} = \sqrt{\frac{K_{\text{so}}}{\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}}} = \sqrt{\frac{2,10 \cdot 10^{-16}}{5,13 \cdot 10^{-5}}} = 2,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Należy zauważyć, że stężenie jonów cynku, uzyskane po przeliczeniu aktywności na stężenie (II wariant), miałyby większą wartość (współczynnik aktywności jest < 1) niż stężenie obliczone w pierwszym wariancie. Tym samym, nawet w zakresie niskich sił jonowych roztworu, pominięcie współczynników aktywności dla jonów o wysokim ładunku (takich jak heksacyjanożelaziany) prowadzi do otrzymania pewnych rozbieżności w obliczeniach równowagowych.

e. Wyrażenie na siłę jonową analizowanego roztworu jest następujące:

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{Ba}^{2+}] z_{\text{Ba}^{2+}}^2 + [\text{Cl}^-] z_{\text{Cl}^-}^2 + [\text{Na}^+] z_{\text{Na}^+}^2 + [\text{SO}_4^{2-}] z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 \right)$$

Biorąc pod uwagę zależność między stężeniami i dane stężenie chlorku baru:

$$I = \frac{1}{2} \left(3 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 2 \cdot 3 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 4 \right)$$

$$I = 3 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Następnie należy zapisać wyrażenie na iloczyn rozpuszczalności i podstawić wartości korzystając z granicznego prawa Debye'a-Hückela:

$$K_{\text{so}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] f_{\text{Ba}^{2+}} f_{\text{SO}_4^{2-}}$$

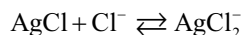
$$K_{\text{so}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] 10^{-0,509 \cdot 4 \sqrt{I}} \cdot 10^{-0,509 \cdot 4 \sqrt{I}}$$

$$1,00 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] 10^{-4,072 \sqrt{3[\text{SO}_4^{2-}] + 9 \cdot 10^{-4}}}$$

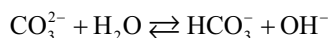
$$3,33 \cdot 10^{-7} = [\text{SO}_4^{2-}] 10^{-4,072 \sqrt{3[\text{SO}_4^{2-}] + 9 \cdot 10^{-4}}}$$

f. Wpływ siły jonowej roztworu jest często istotnym czynnikiem (natury fizycznej) wpływającym na równowagi w roztworach, ale nie jedynym. Należy uwzględnić także wszystkie reakcje chemiczne zachodzące w danym roztworze.

W przypadku chlorku srebra(I) istotny wpływ na jego rozpuszczalność ma duży nadmiar jonów chlorkowych prowadzący do reakcji kompleksowania, zwiększającej rozpuszczalność osadu:



Z kolei, w przypadku węglanu wapnia znaczący wpływ na rozpuszczalność osadu ma głównie hydroliza (protonowanie) jonów węglanowych, również prowadząca do zwiększenia rozpuszczalności tego osadu.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Piryt ma wzór: FeS_2 .

Piryt jest nadsiarczkiem żelaza(II) o wzorze FeS_2 . Składa się z kationów Fe^{2+} oraz anionów nadsiarczkowych o wzorze S_2^{2-} .

Piryt ma strukturę typu chlorku sodu, co wskazuje, że zawiera kationy i aniony w stosunku 1:1, ale anionem nie może być prosty anion siarczkowy S^{2-} , ponieważ w treści zadania podano informację, że to środki ciężkości anionów znajdują się w pozycjach chlorkowych (NaCl) i są zoriento-

wane pod pewnym kątem do krawędzi komórki elementarnej. Zatem anion musi być bardziej złożoną drobiną o ładunku 2^- i taką drobiną siarki jest anion nadsiarczkowy S_2^{2-} .

b. Anion nadsiarczkowy jest izostrukuralny z anionem nadtlennym, posiada łącznie 14 elektronów walencyjnych i zgodnie z teorią orbitali molekularnych ma jedną wiążącą parę elektronową na orbitalu wiążącym σ_g .



c. Jony Fe^{2+} położone są w narożach oraz na środku każdej ściany komórki elementarnej.

d. W komórce elementarnej

$$\text{znajduje się } 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ jony}$$

Fe^{2+} oraz formalnie 4 jony S_2^{2-} , zatem również liczba cząsteczek przypadających na komórkę elementarną wynosi 4 ($Z = 4$). Na podstawie masy komórki elementarnej oraz gęstości pirytu możemy obliczyć jej objętość:

$$\begin{aligned} V &= \frac{m}{\rho} = \frac{\frac{Z \cdot M_{\text{FeS}_2}}{N_A}}{\rho} = \frac{Z \cdot M_{\text{FeS}_2}}{\rho \cdot N_A} \\ &= \frac{4 \cdot 119,96}{5,000 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 159,36 \text{ Å}^3. \end{aligned}$$

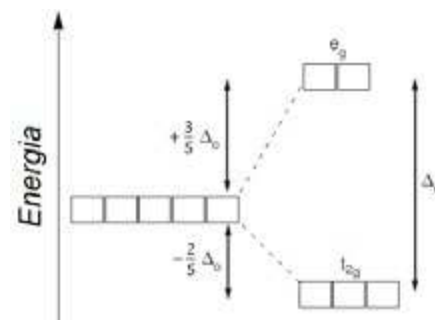
Parametr a komórki elementarnej FeS_2 równy jest: $a = \sqrt[3]{V} = 5,422 \text{ Å}$.

e. Warstwy o najgęstszym upakowaniu kul są równoważne płaszczyznom (1 1 1), zatem należy obliczyć odległości d pomiędzy tymi płaszczyznami korzystając z równania kwadratowego:

$$d_{111} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{5,422}{\sqrt{3}} = 3,130 \text{ Å}$$

f. Jon żelaza(II), na który nie działa żadne pole ligandów, ma konfigurację elektronową: $3d^6 4s^0 4p^0$ i zawiera 4 niesparowane elektrony, dlatego też ma trwały moment magnetyczny.

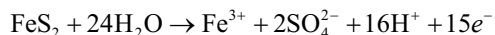
Natomiast w przypadku działania na orbital d pola ligandów następuje zniesienie degeneracji orbitali d . W oktaedrycznym polu ligandów następuje rozszczepienie orbitali d zgodnie ze schematem:



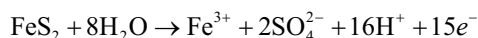
Z treści zadania wiadomo, że kation żelaza(II) w pirycie jest niskospinowy, zatem ilość niesparowanych elektronów w stanach walencyjnych jest mała (lub nie ma ich wcale). Jest to konsekwencja zmiany konfiguracji elektronowej wynikającej z rozszczepienia orbitali d . W pirycie atom

żelaza(II) posiada konfigurację: $(t_{2g})^6(e_g)^0$, czyli nie zawiera niesparowanych elektronów i nie ma trwałego momentu magnetycznego (jest diamagnetyczny).

g. W wyniku utleniania FeS_2 za pomocą bromu i kwasu azotowego(V) jony Fe^{2+} utleniane są do jonów Fe^{3+} , a jony S_2^{2-} do jonów siarczanowych(VI) – , zgodnie z półokwowym równaniem reakcji utleniania:



lub



h. Związek **P1** ma wzór FeS_x , gdzie $x < 2$ (co wynika z treści zadania). Po rozтворzeniu tego związku za pomocą bromu i kwasu azotowego(V) otrzymuje się roztwór zawierający jony żelaza(III). W wyniku działania roztworem amoniaku na roztwór zawierający jony Fe^{3+} otrzymuje się uwodniony wodorotlenek żelaza(III), który prażony w 1000°C rozkłada się z utworzeniem Fe_2O_3 .

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m}{M} = \frac{0,240 \text{ g}}{159,68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,503 \text{ mmol},$$

a

$$M_{\text{FeS}_x} = \frac{m_{\text{FeS}_x}}{2 \cdot n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{0,349}{2 \cdot 0,001503} = 116,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

zatem

$$x = \frac{M_{\text{FeS}_x} - M_{\text{Fe}}}{M_{\text{S}}} = \frac{116,10 - 55,84}{32,06} = 1,88.$$

Związek **P1** ma zatem wzór: $\text{FeS}_{1,88}$.

i. Na dyfraktogramie proszkowym fazy **P1** refleks leżący przy kącie $2\theta = 28,55^\circ$ pochodzi od płaszczyzny sieciowej (1 1 1). Na jego podstawie można obliczyć odległość międzypłaszczyznową:

$$d_{111} = \frac{1,5406}{2 \sin(28,55/2)} = 3,123 \text{ Å},$$

a następnie na podstawie równania kwadratowego dla układu regularnego parametr a komórki elementarnej:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 3,123 \cdot \sqrt{3} = 5,410 \text{ Å},$$

a objętość: $V = a^3 = 158,34 \text{ Å}^3$.

W jednej komórce elementarnej związku $\text{FeS}_{1,88}$ znajduje się $Z \cdot 1,88$ atomów siarki, zatem w monokryształe znajduje się:

$$\frac{Z \cdot 1,88 \cdot V_{\text{monokryształu}}}{V_{\text{kom.elem.}}} = \frac{4 \cdot 1,88 \cdot (0,50)^3}{1,5834 \cdot 10^{-22}} = 5,9 \cdot 10^{21}$$

atomów siarki.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Poprawne odpowiedzi podano w poniższej tabeli.

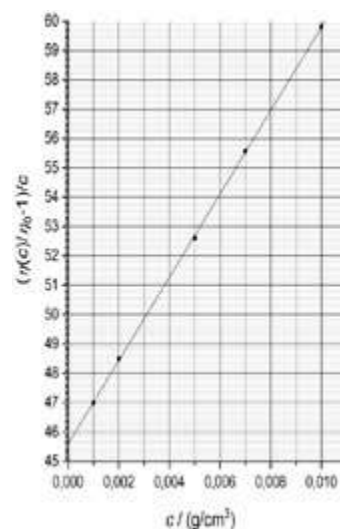
stężenie polistyrenu w g/cm^3	$\frac{1}{c} \left(\frac{\eta(c)}{\eta_0} - 1 \right)$ w cm^3/g
0,001	47,0
0,002	48,5
0,005	52,6
0,007	55,6
0,010	59,8

Odpowiedzi 47 zamiast 47,0 punktowane są jako błąd w zaokrągleniu.

b. $\eta_{\text{lim}} = 45,5 - 45,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

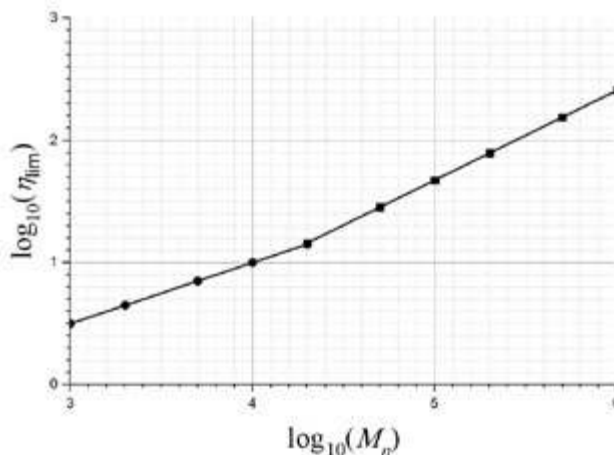
c. $M_\eta = \left(\frac{\eta_{\text{lim}}}{K} \right)^{1/\alpha}$
 $= 90000 \text{ g/mol}$

d. $\eta_{\text{lim}} = K (M_\eta)^\alpha$
 $= 46,1 \text{ cm}^3/\text{g}$

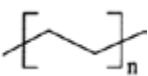
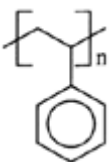
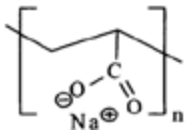
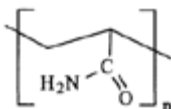
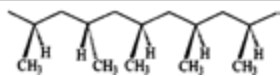
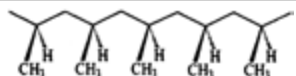


Dopuszczalne są też wyniki $46,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $45,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ (w przypadku przyjęcia innych zaokrągleń w poprzednich podpunktach)

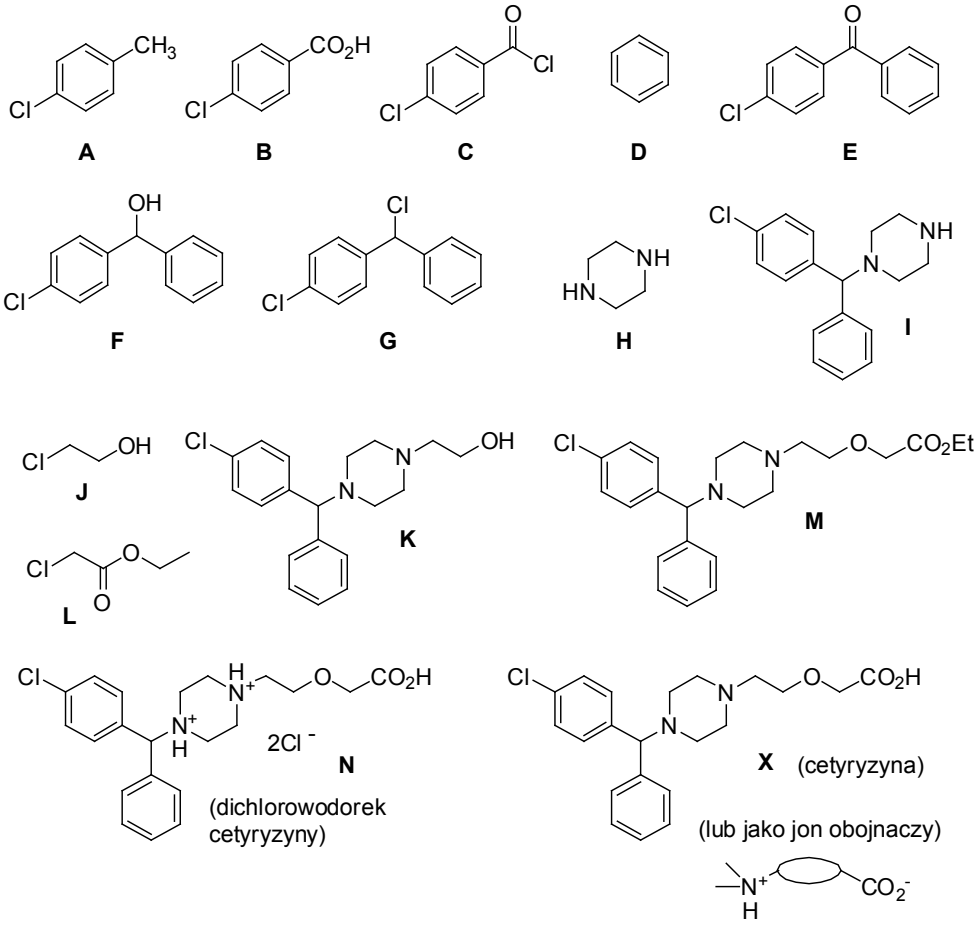
e.



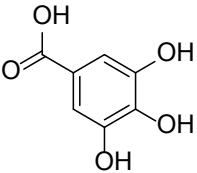
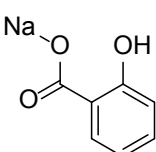
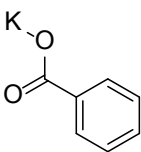
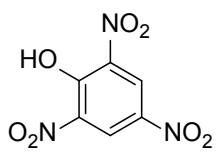
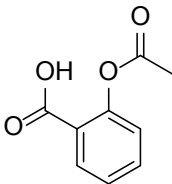
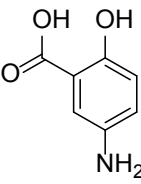
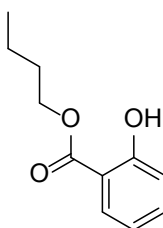
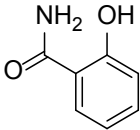
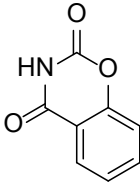
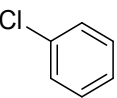
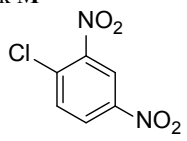
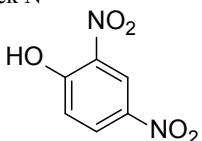
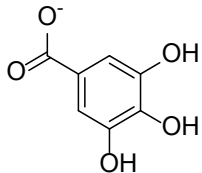
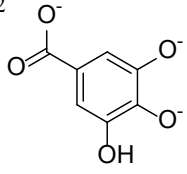
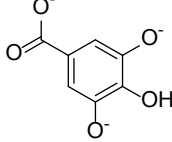
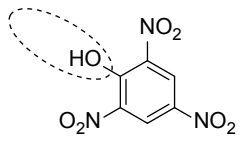
f.

	Polimer 1	Polimer 2	Rozwiązanie
1.	 polietylen	 polistyren	większą lepkość graniczną ma polimer 2, ponieważ ma cięższy łańcuch boczny
2.	 poliakrylan	 poliakrylamid	większą lepkość graniczną ma polimer 1, ponieważ dla niego parametr α jest większy ze względu na oddziaływania w łańcuchu bocznym
3.	 ataktyczny polipropylen (losowe ułożenie grup łańcucha bocznego)	 izotaktyczny polipropylen (grupy łańcucha bocznego po jednej stronie łańcucha głównego polimeru)	lepkości graniczne obu polimerów będą niemal takie same, ponieważ o lepkości decydują głównie oddziaływania z rozpuszczalnikami, a nie między segmentami łańcucha (lub: masa molowa nie zależy od odmiany izomerycznej łańcucha)

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.	Wzory sumaryczne X: $C_{21}H_{25}ClN_2O_3$; A: C_7H_7Cl ; B: $C_7H_5ClO_2$; H: $C_4H_{10}N_2$; I: $C_{17}H_{19}ClN_2$
b.	 (dichlorowodorek cetyryzyny) X (cetyryzyna) (lub jako jon obojnaczy)

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.			
Związek A 	Związek B 	Związek C 	Związek D 
b.			
Związek G 	Związek H 	Związek I 	Związek J 
Związek K 	c.		
	Związek L 	Związek M 	Związek N 
d.		e.	
pH 6,5 	pH 12,2  lub 	Rysunek: grupa kwasowa  Uzasadnienie: Grupa fenolowa wykazuje zwiększoną kwasowość ze względu na występowanie silnego efektu indukcyjnego związanego z obecnością grup nitrowych (grupy silnie wyciągające elektrony).	

Autorzy zadań:

zadanie 1 – Paulina Mieldzić, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski, zadanie 3 – Piotr Garbacz, Kamila Zarębska, zadanie 4 – Piotr Kwiatkowski, zadanie 5 – Joanna Kowalska

Perowskity w bateriach słonecznych

Perowskity ze swoimi strukturami krystalicznymi i obiecującymi właściwościami elektrooptycznymi mogą być składnikiem aktywnym, który sprawi, że nowa generacja elastycznych ogniw słonecznych będzie tańsza, wydajniejsza i lżejsza.

Problem z obecną generacją krzemowych ogniw słonecznych polega na ich stosunkowo niskiej wydajności przetwarzania energii słonecznej w energię elektryczną. Najlepsze krzemowe ogniwa słoneczne w laboratorium mają około 26% wydajności, podczas gdy ogniwa komercyjne mają około 15%. Oznacza to, że większe systemy są niezbędne do wytworzenia określonej ilości energii elektrycznej, a większe systemy oznaczają wyższe koszty. Dlatego też naukowcy

szukają nowych sposobów na zwiększenie wydajności i obniżenie kosztów. Jednym z pomysłów, który mógłby zwiększyć efektywność nawet o 50%, jest struktura tandemowa, która układa dwa rodzaje ogniw jeden na drugim, z których każdy wykorzystuje różne, uzupełniające się części widma słonecznego do wytwarzania energii.

Inżynierowie z Iowa State University znaleźli sposób na wykorzystanie użytecznych właściwości perowskitu przy stabilizacji komórek w wysokich temperaturach. Opisują swoje odkrycie w artykule opublikowanym niedawno przez czasopismo naukowe „American Chemical Society Applied Energy Materials”.

Substancje

o największym znaczeniu dla historii ludzkości

Historię naszej cywilizacji możemy rozpatrywać na wiele sposobów. W tej historii znaczącą rolę odgrywają odkrycia różnych naturalnych substancji, ich przekształcanie i znajdowanie dla nich praktycznych zastosowań.

Anna-Maria Tryba

Materia w jej różnorodnych formach i jako substancjalny budulec wszechświata była i jest stałym elementem wszelkich rozważań i systemów filozoficznych, a dziś stanowi przedmiot zainteresowań chemii. Jako chemik postanowiłam dokonać przeglądu tych substancji, które odegrały największą rolę w naszej historii.

Śladami dawnych kultur

Z dotychczasowych badań archeologicznych wynika, że jedną z najstarszych cywilizacji na Ziemi stworzyli Sumerowie. Ich państwo rozciągało się w dorzeczu Tygrysu i Eufratu, na terenach nazywanych później Mezopotamią. Z terenów tych pochodzą najstarsze zabytki piśmiennictwa. **Gliniane** tabliczki, na których zostało wyryte pismo obrazkowe, datowane są na około 5 tys. lat p.n.e. To właśnie z tego surowca Sumerowie wytwarzali cegły, z których wznosili wspaniałe budowle. Wytwarzali i wypalali narzędzia oraz bogato zdobioną ceramikę. Dzbany, misy i amfory pokrywali uszczelniającym szkliwem z soli.

Gdy Sumerowie odciskali klinowe znaki na glinianych tabliczkach, a Egipcjanie pokrywali hieroglifami papirusy wytwarzane z włókien trawy porastającej obficie brzegi Nilu, Chińczycy pisali na drewnie i bambusie – atramentem, który wytwarzali z sadzy i kleju kostnego. Sadzy dostarczały knoty lampek olejowych, a klej otrzymywano

przez gotowanie rogów zwierząt. Najcenniejszymi produktami eksportowymi, których sposób wytwarzania Chińczycy ukrywali skrzętnie przez całe stulecia, były **wino ryżowe, jedwab, papier i porcelana**.

Najwcześniej poznanym metalem było prawdopodobnie **złoto**. W przyrodzie występuje ono w niewielkich ilościach, za to w postaci czystych samorodków o pięknej barwie, lśniących, przyciągających wzrok. Są to najczęściej drobne jak piasek ziarenka, ale zdarzają się również grudki ważące nawet kilka kilogramów. Samorodki odnajdywano na dnach płytkich strumieni i na plażach. Wydobywano je również, krusząc lite skały. Bardzo wcześnie złoto stało się obiektem pożądania i miarą znaczenia starożytnych władców. Długa też i burzliwa była jego historia. Złoto jest metalem zbyt miękkim, aby wykonane z niego przedmioty były dostatecznie odporne na mechaniczne odkształcenia. Dlatego też od tysięcy lat, aż do naszych czasów, praktyczne zastosowanie mają głównie stopy złota zawierające zwykle ponad 40% miedzi i srebra.

Miedź, srebro, cyna, ołów i cynk także znane były już najstarszym cywilizacjom. A przecież odnajdywanie minerałów, które są rudami metali, wydobywanie ich i rozkruszanie, w końcu wytopienie w specjalnych piecach, to sztuka o wiele trudniejsza niż wypłukiwanie złota. Jednakże te pospolite w porównaniu ze złotem metale były znacznie bardziej przydatne w życiu codziennym. Z miedzi i ołowiu około 2,5 tys. lat p.n.e. w Egipcie wykonywano rury, którymi rozprowadzano wodę. Stopy miedzi: brąz i mosiądz były stosowane do wyrobu narzędzi, broni i ozdób.

Brąz jest stopem miedzi z cyną. Zawiera też często inne domieszki. Wydaje się rzeczą prawdopodobną, iż wynalezienie go było sprawą przypadku. Stop mógł powstać podczas wytopu miedzi z rudy, w której znajdowała się również cyna. Jeśli nawet przypadek był autorem wynalazku, to późniejsze wytwarzanie brązu stanowiło już rodzaj kojarzonego z chemią rzemiosła. Podobnie rzecz się miała z **mosiądzem**, który jest stopem miedzi i cynku. Mosiądz jest łatwiejszy w obróbce plastycznej niż brąz, ale mniej twardy, toteż wyrabiane z niego groty strzał, włócznie lub ostrza były gorszej jakości. Znalazł natomiast zastosowanie przy wytwarzaniu pięknych przedmiotów użytkowych, a później także monet. Pył mosiężny do dziś stosowany bywa jako mineralny pigment w farbách o barwie złocistej.

W połowie II tysiąclecia p.n.e. na terenach Mezopotamii i Egiptu znane już było **żelazo**. Ponieważ wytop tego metalu z rudy był bardzo trudny, ceniono je wyżej niż złoto. Europejska epoka żelaza rozpoczęła się 800 lat p.n.e. Wtedy także zaczęły powstawać pierwsze państwa greckie. Można stwierdzić, że od starożytności po współczesność wykorzystywano szerokie spektrum metali rud, stopów i soli.

Poniżej chciałabym bardziej szczegółowo przedstawić wybrane pierwiastki, ich odmiany i główne związki, które miały, a często wciąż mają ogromne znaczenie dla ludzi, bez których bezpośrednio i pośrednio nie potrafimy sobie wyobrazić życia codziennego.

Złoto

Z pożądania złota ludzie przemierzali kontynenty i morza, choć w porównaniu z żelazem czy miedzią jego praktyczne znaczenie było niewielkie. Występowało ono bardzo rzadko, ale właśnie dlatego było niezwykle cenne – ze względu na wyjątkowy kolor, ale przede wszystkim dlatego, że nie śniedziało, tak jak inne metale, wykazując zatem wysoką trwałość chemiczną. Z tego



Złoto występuje rzadko, dlatego jest cenne

powodu do dziś złoto, mimo że nie pełni już oficjalnej roli w systemie ekonomicznym, wciąż jest najlepszą inwestycją w czasach kryzysu. Kiedy spadają ceny gruntów i nieruchomości, najbezpieczniejszą lokatą kapitału jest właśnie lokata w złoto.

Inne praktyczne zastosowanie znalazło w czasach współczesnych, m.in. w elektrotechnice i stomatologii. Do bicia monet i wyrobu biżuterii stosuje się zwykle stop złota utwardzonego dodatkiem srebra lub innego metalu. Złoto jest zbyt miękkie, by nadawało się do wytwarzania narzędzi czy broni.

Srebro

Srebro jest srebrzystobiałym metalem, o największej przewodności elektrycznej i termicznej. Srebrne monety bije się od czasów starożytnych. Do chwili pojawienia się banknotów były one głównym środkiem płatniczym. W V w p.n.e. przypadek sprawił, że w Grecji odkryto bogate złoża rud srebra. Ateńczycy natrafili na rudy srebra w Lawrio na wschodnim wybrzeżu Attyki. Eklezja (zgromadzenie ludowe) miało zdecydować, co począć z takim nieoczekiwanym odkryciem. Ostatecznie po oracji Temistoklesa postanowiono zbudować 200 okrętów wojennych. Dzięki temu Ateny jako posiadające największą flotę, zaczęły dominować w całym regionie egejskim, tworząc własne imperium. Odkrycie to pomogło przetrwać cywilizacji zachodnioeuropejskiej.

Obecnie srebro stosuje się nie tylko do produkcji biżuterii, ale m.in. styków elektrycznych i luster. Metaliczne srebro jest heterogenicznym katalizatorem. Srebro ma także właściwości bakteriobójcze, o jego zastosowaniu jako nanocząstek pozyskiwanych m.in. z herbaty pisałam w „Chemii w Szkole” w numerze 5/2019. Powoduje to, że w medycynie niekonwencjonalnej stosuje się srebro koloidalne w celu leczenia różnych dolegliwości. Spożycie dużej ilości srebra może jednak spowodować chorobę zwaną argyrią, charakteryzującą się nieodwracalną zmianą koloru skóry na niebieskoszary.

W tej samej grupie pierwiastków co złoto i srebro, znajduje się...

Miedź

Epoka miedzi, czyli chalkolit, przypada na okres około 10000-7000 lat temu, w którym ludzie prowadzili bardziej osiadły tryb życia, sprzyjający jego jakości i uzyskaniu większej ilości wolnego czasu. Dzięki temu ludzie nauczyli się uzyskiwać i obrabiać miedź, co spowodowało m.in. rozwój nowych technologii, w tym metalurgii. Łacińska nazwa *Cuprum* wywodzi się od miejsca wydobywania rud miedzi. W starożytności to Cypr był jednym z ich najważniejszych źródeł w basenie Morza Śródziemnego.

Miedź w postaci tych rud występuje na 8. miejscu najczęściej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej. Z miedzi można było wytwarzać wiele drobnych przedmiotów metodą kucia na zimno. Miedź była dodatkowo



Miedź jest cennym surowcem m.in. ze względu na swój kolor

cennym surowcem ze względu na swój kolor. Większość metali jest szarych, a powierzchnia miedzi, w zależności od stopnia czystości chemicznej, może być czerwona, pomarańczowa, a skorodowana – zielona. Symbol Nowego Jorku, Statua Wolności, jest najwyższym wykonanym na świecie pomnikiem z miedzi. Charakterystyczny kolor zawdzięcza warstwie węgla miedzi, która powstaje w kontakcie z powietrzem i zapobiega dalszej korozji.

Cynk

Cynk metaliczny jest błękitno-białym, kruchym metalem, aktywnym chemicznie, który w kontakcie z tlenem z powietrza ulega podobnej do aluminium pasywacji, dzięki czemu znajduje różnorodne zastosowania. Dawniej ze stopu cynku z miedzią wyrabiano ozdoby i naczynia. Obecnie metaliczny cynk wytwarzany w procesie galwanizacji służy do ochrony stali przed korozją. Sama galwanizacja jest wynikiem biologicznego eksperymentu z 1800 roku, dzięki któremu powstała pierwsza bateria elektryczna.

Do odkrycia ogniwa elektrochemicznego Aleksandra Voltę zainspirował Luigi Galvani, który przepuścił prąd elektryczny przez nogę martwej żaby i zauważył, że zaczęła się ona wtedy poruszać. Na tej podstawie Volta wysnuł teorię, że żabia noga przewodzi prąd elektryczny. Dla sprawdzenia słuszności swojej teorii zbudował w 1800 roku pierwsze ogniwo elektrochemiczne. Składało się ono z płytek cynkowych i miedzianych, oddzielonych od siebie kartonem nasączonym kwasem siarkowym. Płytki stanowiły elektrody, a kwas pełnił rolę przewodzącego prądu elektrolitu. Połączenie dolnego i górnego metalicznego dysku spowodowało przepływ prądu elektrycznego przez obwód. Przez następne lata udoskonalano „mokrą” baterię Volty i eksperymentowano z innymi materiałami. Cynk pojawiał się jednak we wszystkich prototypach. Baterie węglowo-cynkowe są w użyciu do dzisiaj.

Cyna

Ze względu na dobrą dostępność, niską temperaturę topnienia, łatwość odlewania oraz dobre własności mechaniczne cyna, w odpowiadającej temperaturze pokojowej (i wyższych) odmianie alotropowej od wczesnego średniowiecza była dość powszechnie używana do wyrobu popularnych przedmiotów codziennego użytku.

Największy rozkwit produkcji przedmiotów z cyny miał miejsce w okresie XIV – XVI w. Cynowe puszkarki do konserw pojawiły się na początku XIX wieku we Francji. Jednak pierwsza fabryka konserw powstała w 1813 roku w Londynie i zaopatrywała brytyjską armię. Dziś cyna używa się do pokrywania innych metali cienką warstwą antykorozyjną, w celu zabezpieczania naczyń stalowych, stosowanych w przemyśle spożywczym, np. puszek do konserw oraz konwi na mleko. Nadal stanowi tradycyjny składnik stopów do lutowania połączeń elektrycznych i wytwarzania czcionek drukarskich.

Żelazo i stal

Żelazo to czwarty pod względem rozpowszechnienia pierwiastek w skorupie ziemskiej. Już ludy epoki brązu znały żelazo, dlaczego zatem nie zastąpiło ono brązu wcześniej? Trudniej go było niż miedź i cyna wydobyć z rudy i zamienić w użyteczny materiał do wyrobu narzędzi. Opanowanie tego procesu, rozpoczynające epokę żelaza, było ogromnym krokiem naprzód w rozwoju cywilizacji.

Ruda żelaza umieszczona w niskotemperaturowym piecu (a tylko takie były znane w epoce brązu) nie topiła się, lecz zyskiwała gąbczastą konsystencję i nie rozdzielała się na frakcje: metaliczną i żużel. Ludzie na początku wyrzucali to jako produkt uboczny i dopiero po pewnym czasie, gdy zapewne jakiś kowal uderzył w tę gąbczastą masę, żeby zobaczyć co się stanie, odkryto, że gąbczaste żelazo można wykuć. Gdy żużel zostanie usunięty, pozostaje łupek kutego żelaza. Jest to jednak proces czasochłonny.

Technologia wytopu żelaza ewoluowała od otrzymywania kutego żelaza, które nie wymagało wysokotemperaturowych pieców, do wytwarzania żeliwa, kiedy taki piec był niezbędny. Pierwsze żeliwo otrzymano w Chinach w I tysiąclecie p.n.e. Przypuszcza się, że chińskie piece osiągały „magiczną” temperaturę 1150°C. Magiczną, ponieważ nie tworzy się wówczas gąbczasta substancja, którą należy kuć, tylko właśnie „dojrzałe żeliwo” – mieszanina metalu z węglem, tworząca ciekły stop o zawartości 2% węgla, po ostygnięciu przyjmujący postać żeliwa. Ten nowy rodzaj żelaza można było wlewać do form. Podobne rozwiązania na Zachodzie pojawiły się dopiero w średniowieczu.

Czym jest zatem stal? Choć kowale wytwarzali ze stali narzędzia i broń od chwili, gdy zaczęli wytapiać żelazo, to nie rozumieli jeszcze wtedy procesów chemicznych, w wyniku których jeden stop żelaza z węglem (czyli stal) był twardszy, a inny bardziej kruchy. Szybko jednak odkryli, że mogą zmieniać fizyczne właściwości metalu har-



Żelazo – podstawowy materiał drugiej rewolucji przemysłowej

tując go, czyli zanurzając rozgrzane do czerwoności ostrze w wodzie. Proces ten zmieniał strukturę metalu i sprawiał, że stawał się ostrzejszy i twardszy.

Pełne zrozumienie procesu wytopu stali nastąpiło dopiero w połowie XIX wieku, kiedy został on udoskonalony w Wielkiej Brytanii, Ameryce i Niemczech. Stal stała się podstawowym materiałem drugiej rewolucji przemysłowej i to dzięki niej powstały koleje, statki parowe czy samochody.

Aluminium

Glin jest najpowszechniej występującym w skorupie ziemskiej pierwiastkiem metalicznym, jednak w postaci rodzimej występuje bardzo rzadko. Został odkryty przez Anglika Humphry'ego Davy'ego, który stwierdził, że jest on metalicznym składnikiem alunu – stąd nazwa aluminium. Duński chemik Hans Christian Oersted był natomiast pierwszym, któremu udało się wyodrębnić ten pierwiastek w postaci metalicznej. Niestety metoda była droga i czasochłonna, więc w pierwszej połowie XIX wieku aluminium było traktowane jako droga ciekawostka bez zastosowań praktycznych. W tamtych czasach było ono nawet droższe od złota i z dumą pokazywano go na różnych wystawach. Budowniczowie pomnika Waszyngtona postanowili nakryć obelisk największym wówczas aluminium odlewem ważącym 2,85 kg i służącym jako piorunochron.

Obecnie aluminium ma szereg różnorodnych zastosowań. W wielu kuchniach możemy znaleźć lekkie naczynia aluminiowe, a także folię aluminiową służącą do pakowania czy pieczenia. W budownictwie aluminium zawarte jest w elementach ram drzwi i okien. Mały ciężar sprawia, że metal ten jest wykorzystywany do produkcji samolotów. Warto nadmienić, że pierwszym samochodem wykonanym całkowicie z aluminium było niemieckie Audi z 1999 roku.

Tytan

W porównaniu z wieloma innymi pierwiastkami, tytan odkryto stosunkowo niedawno. Po raz pierwszy wyodrębniono go pod koniec XVIII wieku, ale dopiero na początku XX uzyskano jego postać metaliczną. Proces ten był jednak czasochłonny i kosztowny. Podobnie jak aluminium, tytan był na początku tylko ciekawostką naukową. W czasie II Wojny Światowej tytan stał się jednak bardzo pożądanym materiałem jako metal lżejszy i twardszy od stali. Tytan i jego stopy były i są używane do budowy samolotów, śmigłowców czy satelitów. Wszystkie te maszyny muszą znieść wysokie ciśnienia towarzyszące startowi i lądowaniu. Dla przykładu Boeing 777 zawiera około 58 ton tytanu.

Pisząc o tytanie, warto wspomnieć o jego dwutlenku, odkrytym w 1821 roku. Początkowo, ze względu na wysoki koszt produkcji, pozostawał on jako przedmiot badań w laboratoriach. Naukowcy szybko jednak znaleźli jego zastosowanie jako substancji białej i nieprzezroczystej. W 1916 roku udało się wyprodukować farbę tytanową do zastosowań komercyjnych, mieszając właśnie dwutlenek tytanu z innym białym pigmentem – tlenkiem cynku. W ten sposób zastąpiono toksyczne farby produkowane na bazie ołowiu.

Innym współczesnym zastosowaniem TiO_2 wykorzystującym jego wysoki współczynnik załamania światła, są ekrany słoneczne i kremy z filtrem dla osób o skórze wrażliwej na promieniowanie UV.

W opowieści o metalach nie można pominąć pierwiastka, którego związek przez wiele lat cieszył się ponurą sławą trucizny, m.in. wśród arystokracji. Jest to...

Arsen

Chemiczy nie uważają arsenu za prawdziwy metal. Ze względu na swoje właściwości częściowo typowe dla metali został zaliczony do półmetali (metaloide). Arsen

w przyrodzie występuje dość powszechnie: w glebie, w roślinach, nawet w organizmie ludzkim, gdzie odgrywa ważną rolę w przemianie materii. Pierwszym chemikiem, który otrzymał arsenik w postaci tritlenku diarsenu As_2O_3 był Geber. Tlenek był nazywany nieco makabrycznie „proszkiem na dziedziczenie”, gdyż często był używany przez morderców do pozbycia się niewygodnego krewnego dla otrzymania jego spadku.

Arsenik nie ma smaku ani zapachu, a objawy zatrucia przypominają zwykłe zatrucie pokarmowe. Arsenik był również podawany w formie aerozolu, kropli wtartych w skórę lub rozpuszczany w napojach. Dawka śmiertelna wynosi od 125 do 250 mg, w zależności od stanu zdrowia osoby otruwanej. Jeżeli dawka nie jest śmiertelna, ofiara ma szansę przeżyć, ponieważ arsen nie jest (jak np. rtęć) odkładany w organizmie. Aż do XIX w nie było wiarygodnych testów pozwalających wykryć arsenik w organizmie, zatem zapewne wielu morderców nigdy nie zostało schwytanych. Najsłynniejszą zbrodniczą rodziną byli Borgiowie. Wywodził się z niej m.in. papież Aleksander VI, który doczekał się liczego potomstwa będąc kardynałem. Jego córka Lukrecja dosypywała arseniku do kieliszków swoich gości z pojemniczka ukrytego w pierścionku.

Niewielkie dawki As_2O_3 nie są jednak trucizną, a nawet poprawiają metabolizm. Wiedzą o tym lekarze stosujący tradycyjną chińską medycynę, którzy przepisują leki zawierające śladowe ilości tego związku. Pod koniec XVIII wieku handlarz o nazwisku Fowler sprzedawał „lek” o nazwie „krople Fowlera”, które miały być panaceum na schorzenia, a zawierały arsenian potasu $KAsO_2$ i z tego powodu były przyczyną chorób wątroby, nadciśnienia i raka. Jedną z ofiar tego specyfiku był Karol Darwin, którego tajemnicze nawroty złego stanu zdrowia przypisuje się jego uzależnieniu od kropli Fowlera.

W czasie rewolucji przemysłowej związki arsenu były jednak stosowane, najczęściej jako pigmenty i barwniki. Najpopularniejszym z nich był wodorarsenian(III) miedzi, używany do produkcji tapet i tkanin. Mimo, że był toksyczny, stosowano go także do barwienia napojów i słodczy ze względu na niebanalny zielony kolor.

Rtęć

O ile złoto jest symbolem bogactwa, a żelazo przemysłu, to rtęć reprezentuje sobą... magię. Zanim bowiem ludzie zrozumieli prawdziwą naturę pierwiastków, rtęć była uważana za substancję magiczną, wiązaną z pojęciami eliksiru życia i kamieniem filozoficznym. Poszukiwanie eliksiru życia i sposobu na nieśmiertelność odegrało ważną rolę w powstaniu nauk takich jak chemia czy fizyka.

Chińscy lekarze i alchemicy uważali, że materia została stworzona dzięki interakcji: powietrza, ognia, metalu i drewna (na Zachodzie były to: powietrze, woda, ogień). Wierzyli w istnienie substancji, która może zapewnić nieśmiertelność. Aby ją otrzymać, sięgali po takie substancje, jak m.in. minerał jadeit czy właśnie rtęć.

Qin Shi Huang poświęcił dużo czasu i pieniędzy na opracowanie własnej wersji eliksiru zapewniającego nieśmiertelność. W jego skład wchodziły takie substancje jak arsen, siarka i rtęć. W konsekwencji rtęć była stosowana przez długie lata jako lek, mimo iż teraz wiemy, jak bardzo jest trująca. W postaci związków, takich jak metylortęć akumuluje się w przewodzie pokarmowym szczególnie skorupiaków i ryb, które są potem zjadane przez ludzi.

Toksyczność związków rtęci polega na niszczeniu błon biologicznych i wiązaniu się z białkami, co zakłóca wiele niezbędnych do życia procesów biochemicznych. Ostre zatrucie oparami rtęci wywołuje zapalenie płuc i oskrzeli prowadzące niekiedy do śmiertelnej niewydolności oddechowej. Jak wszyscy pamiętamy z nieodległej przeszłości, metaliczna rtęć znalazła zastosowanie do wypełniania termometrów, barometrów, manometrów, pomp próżniowych itp. Duże ilości rtęci zużywane są w procesie zwanym amalgamacją do wydobywania złota i srebra (metale te rozpuszczają się w rtęci, tworząc amalgamaty, z których są potem odzyskiwane przez odparowanie rtęci) oraz do elektrolizy roztworów soli litowców, a także do produkcji materiałów wybuchowych.

Ołów

Ołów jest pierwiastkiem powszechnie występującym w skorupie ziemskiej w postaci związków chemicznych. Rzymianie uzyskiwali duże ilości ołowiu przy okazji produkcji srebra i znaleźli dla niego wielorakie zastosowanie: w instalacjach wodociągowych, gotowaniu potraw, winiarstwie, wyrobie ceramiki, malarstwie i druku.

Ołów jest jednak silnie toksyczny – podobnie jak inne metale ciężkie gromadzi się w organizmie i atakuje obwodowy oraz centralny układ nerwowy. Wśród objawów zatrucia obserwuje się paraliż kończyn, bóle brzucha, bezsenność, a nawet napady drgawek i śmierć. Zdaniem naukowców, zatrucie ołowiem prowadzi do częstego występowania zachowań społecznych, a nawet przestępczych, poprzez obniżenie samokontroli.

Jednym z najbardziej kontrowersyjnych zastosowań było dodawanie jeszcze w XX wieku tetraetylołowiu do benzyny w celu zlikwidowania stuków w silniku. Ogromną rolę odegrał tu Thomas Midgley. Dokonał on aż dwóch wynalazków niszczących środowisko: zsyntetyzował dichlorodifluorometan, czyli freon używany w instalacjach chłodniczych (lodówkach) oraz właśnie tetraetylołów (TEL), który został ostatecznie wycofany w latach 90-tych XX wieku, pozostawiając jednak po sobie wysokie stężenie ołowiu w obszarach zurbanizowanych.

A teraz coś z rodzimego podwórka, czyli o radioaktywności, której odkrycie zawdzięczamy naszej polskiej uczoniej – Marii Skłodowskiej-Curie.

Rad

Odkrycie radioaktywności zawdzięczamy kilku naukowcom, ale rad wyodrębniła Maria Skłodowska Curie.

Miało to pozytywne i negatywne konsekwencje. Z jednej strony, dzięki temu zbudowano aparaty rentgenowskie czy reaktory jądrowe. Z drugiej strony jednak oznaczało to wyprodukowanie bomby atomowej i zagrożenie nuklearnym terroryzmem.

Rad występuje w przyrodzie rzadko, w postaci tlenku i wodorotlenku w rudach uranu. Maria Skłodowska-Curie wyodrębniła rad w postaci błyszczącego, białego metalu, który w kontakcie z powietrzem szybko się utlenia, a w ciemnościach świeci niebiesko-zielonym blaskiem. Początkowo nie zdawano sobie sprawy z konsekwencji jakie niesie kontakt z radioaktywnością. Maria Skłodowska-Curie umieszczała rad na własnej skórze, żeby sprawdzić skutki jego działania.

W pierwszych latach ubiegłego stulecia wszystkie odkrycia naukowe były przyjmowane bezkrytycznie na fali optymizmu i wiary w przyszłość wolną od chorób. Pod tym względem rad przypadł wszystkim do gustu, jego związek sprzedawano jako lek o nazwie *Radithor* i reklamowano jako „nieustanne promieniowanie słoneczne”, będące prawdziwym panaceum. Skutkiem kontaktu z radem była m.in. martwica szczęki obserwowana wśród pracowników *Radium Corporation*.

Uran i pluton

Najwięcej rudy uranu wydobywa się w kopalniach w Kanadzie, Australii, Nigrze, Kazachstanie i Namibii. Uran występujący w przyrodzie składa się z dwóch izotopów, U-235 i U-238. Tylko U-235, który stanowi mniej niż 1% naturalnego uranu, jest rozszczepialny w reaktorach termicznych i może nam dostarczać energii. Reszta, a więc ponad 99% uranu wydobywanego z ziemi, to izotop uranu U-238, który można wykorzystać dopiero, gdy podczas pracy reaktora wychwyci on neutron i zamieni się w pluton Pu-239.

Ze względu na silną radioaktywność pluton jest zabójczy dla człowieka nawet w minimalnych ilościach (kumuluje się w tkance kostnej). Uran wysoko wzbogacony jest stosowany jako paliwo w reaktorach prędkich (reaktorów na szybkich neutronach), a także jako paliwo do reaktorów okrętów podwodnych.

Pluton natomiast stosowany jest w reaktorach nowszej generacji. Z jednego kilograma plutonu można otrzymać ok. 22 miliony kilowatogodzin energii. Pierwiastek ten jest obecnie podstawowym składnikiem broni jądrowej (zastąpił tu uran). Jeden kilogram plutonu odpowiada ok. 20 tys. ton klasycznego materiału wybuchowego. Ciepło, jakie emituje, wykorzystywane jest także do napędu małych pojazdów księżycowych.



Odkrycie radioaktywności pozwoliło na zbudowanie aparatów rentgenowskich i reaktorów jądrowych

Węgiel jako minerał

Węgiel jako minerał powstał z dawnej materii organicznej – pozostałości wielkich lasów porastających ziemię 305 milionów lat temu, w okresie karbonu. W normalnych warunkach obumarłe rośliny powinny zgnić, a węgiel powędrować jako dwutlenek węgla do atmosfery. Kiedy jednak materia organiczna gromadzi się w wodzie bez dostępu tlenu, nie butwieje, lecz zamienia się w torf. W ciągu milionów lat z torfowisk przykrywanych warstwami osadów i pod wpływem wysokiego ciśnienia powstawał mineralny węgiel.

Wydobywanie węgla jako surowca mineralnego całkowicie zmieniło w ostatnich 250 latach społeczne, polityczne, ekonomiczne i technologiczne oblicze świata. Bez niego nie byłoby pierwszej rewolucji przemysłowej, epoki pary, a w konsekwencji także i drugiej rewolucji przemysłowej, epoki elektryczności i silników spalinowych. Nie doszłoby do tak ogromnych przemian społecznych, nie rozrosłyby się tak miasta i nie wydłużyłaby się średnia



Węgiel pozostaje najtańszym źródłem energii

długość ludzkiego życia. Jednak niosło to też negatywne konsekwencje. Początkowo górnicy byli poddawani najgorszym formom wyzysku wczesnego kapitalizmu. Do pracy w kopalniach i fabrykach wysyłano już 4-letnie dzieci, gdyż mogły dotrzeć do miejsc niedostępnych dla dorosłych. Wytwarzanie energii z węgla wciąż pozostaje najtańszym źródłem jej pozyskiwania, ale powoduje duże zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Grafit

Wszyscy wiemy, że grafit – jedną z odmian alotropowych węgla jako pierwiastka chemicznego – można znaleźć w ołówku służącym do pisanie i rysowania. Taki wkład to nic innego jak czysty węgiel w postaci grafitu lub sproszkowany grafit zmieszany z gliną. Grafit ma jednak również zastosowania przemysłowe. Dzięki odporności na wysokie temperatury jest wykorzystywany m.in. w procesie odlewania żeliwa. W XVI w. m.in. Anglicy używali go do znaczenia owiec, a w okresie elżbietańskim wykładano nim formy do odlewania kul armatnich, dzięki czemu były one okrągłejsze, miały gładszą powierzchnię i można je było wystrzeliwać na dalsze odległości.

Diamant

Odmiana alotropowa czystego węgla, która przyjmuje piękną krystaliczną postać, a jej oszlifowana postać to brylanty. W procesie obróbki surowy diament jest najpierw rozłupywany, a następnie nadaje mu się zaokrąglony kształt i szlifuje uzyskując błyszczącą powierzchnię brylantu. Która kobieta o nim nie marzy? A to przecież to „bryłka węgla sprasowana pod dużym ciśnieniem”, jak pisał Henry Kissinger.

Naturalne diamenty rzeczywiście powstały w głębi Ziemi, gdzie panuje wysokie ciśnienie. Wybuchy wulkanów wyrzucają na powierzchnię skały zawierające diamenty, które w ciągu milionów lat są przez wiatry i deszcze rozrzucone na dużych obszarach. Diamenty zawdzięczają swoją twardość i przezroczystość strukturze krystalicznej, w której istnieją silne wiązania kowalencyjne o tetra-



Diamant to „bryłka węgla sprasowana pod dużym ciśnieniem”

edrycznym ułożeniu wokół każdego atomu węgla. Diament można przeciąć tylko innym diamentem, a obecnie także promieniem lasera.

Tradycyjną jednostką masy diamentów jest karat równy masie 200 mg. Największy znaleziony diament miał 621,36 g, czyli 3106,75 karatów, a wykopał go w 1905 roku górnik z południowoafrykańskiej kopalni diamentów Premier Mine. Kryształ był tak wielki, że nadzorca kopalni początkowo uznał ją za bryłę naturalnego szkła. Cenne znalezisko nazwano imieniem właściciela kopalni – sir Cullinana i obecnie znajduje się w koronie królowej brytyjskiej.

Poza zastosowaniem w jubilerstwie diament możemy spotkać w specjalistycznej aparaturze (w tym w niektórych spektrometrach), jako materiał do wytwarzania półprzewodników, znalazł także zastosowania medyczne.

Siarka

Siarka jest znana i używana od starożytności, ale dopiero w XVIII wieku okazało się, że jest pierwiastkiem. Siarka rodzima, jako substancja naturalna, jest stosowana w uprawach ekologicznych, w celu ochrony upraw warzyw i owoców przed pleśnią, a także jako zabijająca insekty. Zarówno w starożytności, jak i teraz jest stosowana do leczenia chorób skóry, w tym jako ważny składnik leków przeciw trądzikowym.

Od połowy XX wieku duże ilości siarki stają się produktem ubocznym rafinacji ropy naftowej. Jednym z głównym zastosowań przemysłowych siarki jest produkcja kwasu siarkowego. Z kolei głównym zastosowaniem przemysłowym kwasu siarkowego jest jego wykorzystanie do produkcji wielu innych związków chemicznych, w tym innych kwasów, barwników, nawozów sztucznych, włókien sztucznych i materiałów wybuchowych. Związki siarki mają także negatywny wpływ na środowisko – dwutlenek siarki jest składnikiem kwaśnych deszczy, które niszczą życie roślin i zwierząt, a także wykazują destrukcyjne działanie na budowle.

Fosfor

Nazwa tego pierwiastka pochodzi od zjawiska emisji słabego światła po wystawieniu fosforu białego na działanie tlenu z powietrza. Aż trudno sobie wyobrazić jak trudny i niebezpieczny musiał być kiedyś proces rozpalania ognia.

Przełomem w sposobach rozpalania ognia było wynalezienie zapalek w XVIII wieku. Wtedy najczęściej stosowany był toksyczny fosfor biały, chemicznie wyjątkowo niestabilny, który zapalał się przy lada dotknięciu. Zapalki z „czerwoną główką” są wynalazkiem chemika Gustava Pascha. Użycie czerwonego fosforu było jednak bardzo kosztowne. Wynalazek Pascha dopracowali bracia Landstrom i zdominowali rynek zapalczakowy. Sekret ich sukcesu polegał na rozdzieleniu aktywnych składników pomiędzy główkę zawierającą mieszaninę chlorku potasu i siarki



Zapalki to przykład inżynierii chemicznej

oraz draskę wytworzoną z czerwonego fosforu zmieszane go ze sproszkowanym szkłem. Banalna czynność potarcia główką o draskę jest ogromnym osiągnięciem inżynierii chemicznej.

Fosfor jest tak ważnym pierwiastkiem dla wszystkich organizmów, że odgrywa wiodącą rolę w technologiach rolniczych zapewniających przeżycie naszej cywilizacji. Jego związki są głównymi składnikami nawozów nieorganicznych i pestycydów, które zwalczają szkodniki atakujące plony. Jednak wszystko ma swoją drugą, negatywną stronę – intensywne nawożenie może zachwiać równowagę ekologiczną, a stosowane pestycydy mogą wraz z żywnością dostać się do naszego organizmu.

Czas przejść teraz do substancji **bardziej złożonych**, bez których, prawdopodobnie bylibyśmy w zupełnie innym momencie historii.

Brąz

Jak wspomniano wyżej, brąz jest wynalezionym przez człowieka stopem składającym się w 90% z miedzi i w 10% z cyny. Brąz zastąpił w produkcji narzędzi i broni miedź oraz kamień, bo choć trudniej było zdobyć jego składniki, to uzyskany stop był twardszy, łatwiejszy do odlewania i miał bardziej wszechstronne zastosowania. W później-

szych latach obok brązu cynowego pojawiły się inne stopy: brąz aluminiowy czy krzemowy, które wykazywały większą odporność na korozję i lepsze przewodnictwo elektryczne, co znalazło zastosowanie w przemyśle zbrojeniowym.

Innym, ważnym zastosowaniem brązu była jego funkcja ekonomiczna – wykorzystywano go do bicia monet. Pierwsze takie monety powstały w Chinach i miały kształt muszelki kauri. Brąz odegrał również znaczącą rolę w rozwoju sztuki, a szczególnie rzeźby i sztuki dekoratywnej. Najwcześniejszymi tego przykładami są brązy z czasów chińskiej dynastii Shang (1600-1046 r p.n.e).

Chlorek sodu

Chlorek sodu występujący w przyrodzie zarówno w wodzie morskiej, jak i w postaci stałych minerałów, jest substancją tak podstawową, że mało kto wie, jak ogromną rolę odegrała ona w rozwoju ludzkiej cywilizacji. Dzisiaj producenci żywności dodają do niej takie ilości soli, że szkodzi to naszemu zdrowiu. Niegdyś jednak sól ta służyła do konserwowania żywności i była rodzajem waluty. Jony sodu i chloru tworzą razem z jonami potasu i magnezu składniki elektrolitów, bez których nasz organizm nie mógłby funkcjonować. Elektrolity te utrzymują równowagę osmotyczną w komórkach pomiędzy komórkami, dzięki czemu nasze tkanki nie są odwodnione. Równowaga elektrolityczna umożliwia także prawidłowe funkcjonowanie neuronów.

Związki potasu

Choć potas w postaci metalicznej został wyodrębniony dopiero na początku XIX wieku, jego związki stosowano już w czasach starożytnych, m.in. jako nawóz albo zasadę przy produkcji mydła. Według źródeł rzymskich to barbarzyńcy z Galii i Germanowie jako pierwsi wyprodukowali mydło z popiołu i tłuszczu zwierzęcego. Z połączenia potażu i tłuszczu zwierzęcego powstaje „miękkie mydło”. Dodatek chlorku sodu sprawia, że twardnieje i można je kroić na kostki. W tamtych czasach był to jednak towar niezwykle luksusowy.



Bez soli nasz organizm nie mógłby funkcjonować

Bardzo duże znaczenia dla człowieka miała i wciąż ma azotan(V) potasu KNO_3 , otrzymywany z popiołu pozostałego po spaleniu drewna. Ten tradycyjnie nazywany „saletrą potasową” związek stosuje się jako nawóz oraz jako składnik „czarnego prochu” – chińskiego wynalazku, który dał światu możliwość podziwiania fajerwerków, ale i umożliwił strzelanie z broni palnej.

Chińska alchemia zajmowała się przede wszystkim szukaniem przemiany różnych metali w złoto oraz poszukiwaniem eliksiru na nieśmiertelność. W trakcie tych poszukiwań alchemicy mieszała ze sobą 3 składniki: węgiel w postaci węgla drzewnego, siarkę i saletrę. Efekt był dosłownie wybuchowy! W efekcie powstała broń palna, która zapewniała Chińczykom, jak i później Europejczykom, przewagę m.in. w okresie wielkich odkryć geograficznych.

Gips

Gips występuje w różnych postaciach krystalicznych, a jego głównym składnikiem jest CaSO_4 . Poszczególne odmiany gipsu różnią się stopniem uwodnienia kryształów. Jednym z pierwszych zastosowań gipsu w formie alabastru, czyli miękkiego, półprzezroczystego materiału była rzeźba. We wszystkich starożytnych kulturach oprócz posągów i rzeźb z alabastru kalcytowego spotykamy także rzeźby z alabastru gipsowego.

Opatrunki gipsowe po raz pierwszy zastosował w XIX wieku holenderski lekarz wojskowy. Były to paski lnianej tkaniny z suchym gipsem, które zwilżano po owinięciu złamanej kończyny. Pod koniec stulecia technika ta stała się standardowym sposobem leczenia złamań kości w szpitalach wojskowych jak i cywilnych.

Soda naturalna

Minerał ten, którego głównym składnikiem jest uwodniony węgiel sodu, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, występuje wyłącznie w skałach osadowych i ma wiele zastosowań w przemyśle i gospodarstwie domowym. Krystalizuje z wód jezior sodowych (w klimacie gorącym), jako produkt ich odparowania. W starożytności był używany w procesie balsamowania ciał. Dzięki właściwościom bakteriobójczym soda powstrzymywała naturalne procesy rozkładu ciała i dlatego dziś wiemy wiele o wyglądzie, życiu i śmierci tamtych ludzi. Egipcjacy balsamiści wypracowali wyjątkowo skuteczne metody, które można porównać do konserwowania mięsa. Wg Herodota mumifikacja miała trwać 70 dni. W pierwszym etapie należało usunąć tkanki miękkie, następnie wysypywano do wnętrza ciała sodę naturalną, która usuwała wilgoć i zabijała bakterie. Po wymaganym czasie soda była wyjmowana, a ciało owijane setkami metrów lnianych bandaży.

Piasek

Piasek, którego głównym składnikiem są ziarna kwarcu o elementarnej stechiometrii SiO_2 , jest obok krzemienia czy węgla i żelaza bardzo ważnym surowcem mineralnym,



Ważniejsze od szyb było wynalezienie okularów

który stał się jednym z ważnych elementów rozwoju ludzkiej cywilizacji jako podstawowy surowiec do produkcji szkła. W starożytności szkło wyrabiano z mieszaniny krzemionki, czyli żółtego piasku oraz zasady, np. sody. W wyniku ogrzania obu składników następowało ich topnienie, a powstająca ciecz po ostygnięciu tworzyła przezroczyste szkło.

Wydaje się najbardziej prawdopodobne, że szkło powstało przypadkiem jako produkt uboczny przy wytopie metali w epoce brązu (5300-3200 lat temu). Do rozwoju technologii wytopu szkła przyczynili się mieszkańcy starożytnej Mezopotamii, Egiptu i Grecji, ale dopiero Rzymianie upowszechnili szkło dmuchane w postaci butelek i naczyń do picia.

Szkło w wielu aspektach przyczyniło się do rozwoju nauki i szkolnictwa. W średniowieczu szklarstwo było już tak rozwinięte, że przejrzyste szyby stały się powszechne. Ważniejsze jednak od samych szyb było wynalezienie okularów. Miało to miejsce we Włoszech w XIII wieku. Dzięki nim kariera uczonego nie kończyła się wraz z traceniem przez niego wzroku.

Za sprawą soczewek, pryzmatów i zwierciadeł udało się poznać i zrozumieć tajemnice światła, a uczonym i lekarzom zgłębić wiele tajemnic materii, dzięki m. in. mikroskopom. Chemicy używają szklanych zlewki i probówek, odpornych na działanie wysokich temperatur, zasad i kwasów. Szkło było w historii ważnym czynnikiem dającym przewagę Zachodowi nad Wschodem.

Azbest

Azbest nie jest jednolitym materiałem – składa się ze związków: $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ oraz $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Użykuje się go z 6 różnych minerałów: chryzotyli, amozytu, antyfolitu, aktynolitu, krokidolitu oraz tremolitu. Ich włókna są serpentynowe lub amfibolowe (igielki), które niestety łatwo wszczepiają się w płuca przy wdychaniu powietrza przesyconego azbestem.

Już w starożytności Grecy i Rzymianie używali ubrań z azbestu, który był ognioodporny. Uznawali go z tego powodu za materiał magiczny, chroniący przed złem. Jednak w I w. rzymski pisarz i przyrodnik Pliniusz Starszy, był pierwszym, który zauważył, że tkackie materiałów azbestowych cierpią na choroby układu oddechowego. Mimo

że już wtedy to zauważono, musiało minąć ponad 2000 lat, aby zakazać używania tego materiału.

Na bardzo szeroką skalę azbest zaczęto zaczęto stosować w XIX wieku. Poza szyciem ogniotrwałych tkanin, znalazł on zastosowanie w budownictwie. Robiono z nich pokrycia dachowe, produkowano rury i izolacje rur, a nawet ściany i meble ogrodowe. W latach 50. amerykańska marka papierosów Kent wypuściła na rynek papierosy z filtrem zawierającym azbest (sic!). Uważany więc do niedawna za bardzo cenny, obecnie jest przeklinaną pamiątką z przeszłości. Jednorazowa ekspozycja na azbest nie jest jednak niebezpieczna. Na niebezpieczeństwo narażeni są ludzie pracujący w fabrykach azbestu. Stosowanie go skończyło najbardziej skomplikowanym, kosztownym i przewlekłym sporem sądowym w historii.

Ropa naftowa

Ropa naftowa to ciekła kopalina, złożona z mieszaniny naturalnych węglowodorów gazowych, ciekłych i stałych (bituminów), z niewielkimi domieszkami związków azotu, tlenu, siarki i zanieczyszczeń nieorganicznych. Zarówno ropa, jak inne mieszaniny węglowodorów były stosowane przez wiele starożytnych cywilizacji. Starożytni Chińczycy nazywali ropę „olejem skalnym” i używali jej do oświetlania, ogrzewania i odparowywania wody morskiej w celu uzyskania soli. Mieszkańcy Mezopotamii wykorzystywali bogate złoża ropy, bituminu i asfaltu do uszczelniania budynków, a Persowie i Rzymianie do lamp oliwnych.

W 1852 roku Ignacy Łukasiewicz jako pierwszy dokonał destylacji ropy naftowej i otrzymał naftę, a rok 1853 uznaje się umownie za symboliczny początek przemysłu naftowego w Polsce. Początkowo ropa służyła tylko do oświetlenia, a do produkcji energii stosowano wyłącznie

węgiel. Z czasem jednak ludzkość wybrała ropę, głównie ze względu na... SILNIK SPALINOWY. Silniki benzynowe pokonały konkurencję i do dziś dominują na rynku.

Penicylina

„To natura wyprodukowała penicylinę, ja ją tylko odkryłem” – mawiał Alexander Fleming. W piątek rano 28 września 1928 roku wszedł do swojej pracowni w Szpitalu Świętej Marii w Londynie. Wewnątrz panował spory bałagan, wszędzie piętrzyły się stosy płytek z koloniami bakterii i tylko on wiedział, gdzie się co znajduje. Laboratorium było ciemne i ciasne, nic więc dziwnego, że gdy wewnątrz robiło się duszno, naukowiec otwierał okna wychodzące na Praed Street.

Tego dnia, po powrocie z urlopu Fleming wziął się ostro do pracy. Wcześniej zobowiązał się napisać artykuł o paciorkowcach do pracy zbiorowej „System of Bacteriology”, zamierzał przy tym skorzystać z pracy swojego kolegi Merlina Pryce’a. Sęk w tym, że Pryce odszedł z instytutu przed ukończeniem badań. Fleming musiał więc powtórzyć niektóre z doświadczeń, nie chciał bowiem podpisywać się pod czymś, czego nie wykonał. Pracy było sporo, część otwartych preparatów bakteriolog pozostawił na półkach. Musiał liczyć się z tym, że może dojść do zanieczyszczenia próbek. Zauważył jednak, że przypadkowe zanieczyszczenie podłoża pleśnią powstrzymuje wzrost rozwoju bakterii.

Nie wiedział jeszcze, że pleśń z rzadkiego gatunku *Penicillium* rozprzestrzeniła się w laboratorium pod jego gabineciem i trafiła na próbkę z bakteriami. Początkowo nie zdawał sobie sprawy, że dokonał jednego z największych odkryć XX w. i że dzięki jego badaniom uda się ocalić miliony istnień ludzkich, a po 17 latach, wraz z dwoma badaczami z Oksfordu, otrzyma medycznego Nobla. Dziś nie jesteśmy w stanie wyobrazić sobie życia bez antybiotyków, a kiedyś byłe przeziębienie mogło prowadzić do śmierci.

mgr inż. Anna-Maria Tryba

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Wybrana literatura:

- [1] Eric Chaline – „50 substancji, które zmieniły bieg historii”
- [2] Encyklopedia internetowa Wikipedia – przegląd i zastosowanie poszczególnych związków i pierwiastków.
- [3] Artykuł na stronie: natemat.pl/27627.przypadkowe-odkrycia-ktore-zmieniły-bieg-historii-rtgten-mikrofaleteflon-czipsy-czy-cole-zawdzięczamy-szczesciu



Z czasem ludzkość wybrała ropę ... i samochody

Heptatlenek i burza w probówce

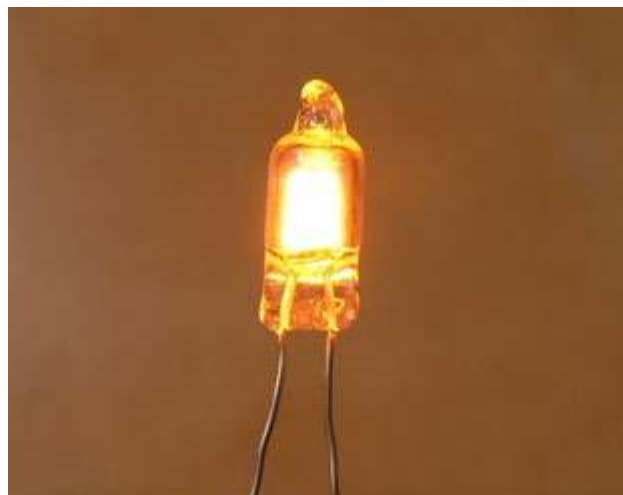
Marek Ples

W chemii reaktywnością nazywamy zdolność związków i pierwiastków chemicznych do brania udziału w reakcjach z innymi substancjami. Cechę tę omawia się zwykle w odniesieniu do ogólnej zdolności określonego indywiduum chemicznego do reagowania z pewną grupą innych chemikaliów.

Już na pierwszych etapach edukacji chemicznej uczymy się, że reaktywność litowców i w mniejszym stopniu także berylowców jest na ogół dużo większa niż innych metali. Często spostrzeżenie to wiąże się z budową Układu Okresowego oraz prawem okresowości Mendelegiewa mówiącym, że właściwości pierwiastków chemicznych uporządkowanych zgodnie ze wzrastającą liczbą atomową powtarzają się periodycznie. Musimy jednak pamiętać, że w rzeczywistości Mendelegiew jako wyznacznik porządku pierwiastków w swojej tablicy stosował nie liczbę atomową, lecz masę atomową. Dopiero późniejsze prace, przede wszystkim genialne eksperymenty Henry'ego Moseleya z rentgenowskimi widmami pierwiastków ustawiły je w kolejności, interpretowanej nieco później jako wynikającej z liczby protonów w jądrze atomowym. Często wysoką reaktywność litowców wykazuje się na przykładzie sodu Na, który reagując z wodą rozgrzewa się aż do temperatury topnienia, a nierzadko ulega nawet zapłonowi. Można to zobaczyć na Fot. 1 – wyraźnie widoczna jest żółta barwa



Fot. 1 – Zapłon sodu w reakcji z wodą



Fot. 2 – Miniaturowa lampa neonowa

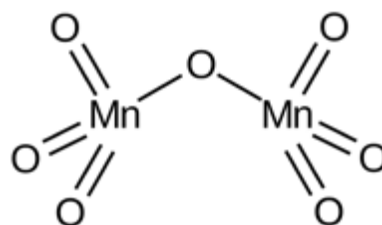
charakterystyczna dla obecności wspomnianego metalu, a malinowe zabarwienie roztworu wynika z obecności fenoloftaleiny w środowisku zasadowym wytworzonym przez powstający wodorotlenek sodu NaOH.

Z drugiej strony, znamy tzw. gazy szlachetne, czyli pierwiastki 18. grupy układu okresowego, które rzadko i jedynie w bardzo specyficznych warunkach tworzą trwałe połączenia chemiczne. Ich przykładem może być neon Ne, pięknie świecący w polu elektrycznym (Fot. 2).

W dzisiejszym opracowaniu chciałbym przybliżyć Szanownemu Czytelnikowi pewną łatwą do otrzymania, a jednocześnie ciekawą z powodu swojej niestabilności i wysokiej reaktywności chemicznej substancję, przy użyciu której możemy przeprowadzić wiele bardzo efektownych doświadczeń. Będzie to jeden z tlenków manganu Mn.

Heptatlenek dimanganu

Tlenek manganu(VII) o wzorze sumarycznym Mn_2O_7 (nazywany także heptatlenkiem dimanganu) to nieorganiczny związek chemiczny z grupy tlenków, w którym



Rys.1 – Wzór strukturalny tlenku manganu(VII)

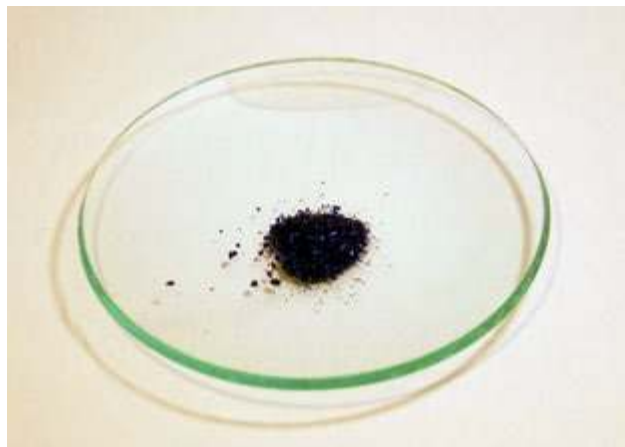
mangan występuje na VII stopniu utlenienia. Po raz pierwszy opisano go w 1860 roku. W stanie stałym ma postać zielonych kryształów, rozpuszczalnych w tetrachlorometanie CCl_4 . Sublimuje już w temperaturze -10°C [1] [2]. W warunkach normalnych jest lotną, silnie reaktywną i toksyczną zieloną cieczą (w świetle przechodzącą czerwoną).

Długości wiązań pomiędzy atomem manganu i skrajnymi atomami tlenu są równe $1,59\text{\AA}$, natomiast pomiędzy atomem manganu i atomem tlenu w pozycji mostkowej – $1,77\text{\AA}$. Wartość kąta mangan–tlen–mangan wynosi $120,7^\circ$. Interesującą strukturę cząsteczki tego związku przedstawia Rys. 1.

Struktura heptatlenku dimanganu jest analogiczna do budowy związków zawierających aniony np. difosforanowe $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ i dichromianowe $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a także heptatlenku dichloru Cl_2O_7 .

Zanim przystąpimy do jakiegokolwiek bliższego zaznajomienia z omawianym związkiem, muszę ostrzec wszystkich Czytelników. Związki manganu są toksyczne, a potrzebny w doświadczeniach stężony kwas ma właściwości żrące. Zarówno tlenek manganu(VII), jak i wykorzystywany do jego produkcji manganian(VII) potasu są silnymi utleniaczami – ich mieszaniny z jakimikolwiek reduktorami mogą mieć właściwości samozapalne oraz wybuchowe (tlenek jest dużo bardziej niestabilny i niebezpieczny). Konieczne jest wdrożenie środków ochrony przeciwpożarowej. Powstające w czasie reakcji produkty lotne nie powinny być wdychane, dlatego doświadczenia trzeba prowadzić pod sprawnie działającym wyciągiem lub na zewnątrz. Wszystkie substancje stałe, a także naczynia powinny zostać dokładnie wysuszone przed doświadczeniami. Pozostałości po eksperymentach należy natychmiast unieszkodliwić w opisany sposób, a także korzystać z odpowiednich środków ochrony osobistej! Niedbałość może być tutaj bardzo niebezpieczna!

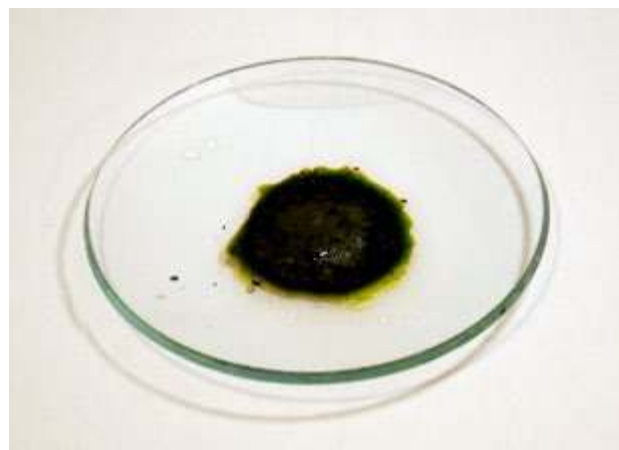
Otrzymanie próbki tlenku manganu(VII) nie jest trudne. W tym celu trzeba umieścić na szkiełku zegarkowym niewielką ilość (zdecydowanie poniżej 1 g) manganianu(VII) potasu KMnO_4 , nazywanego też często nadmanganianem (Fot. 3).



Fot. 3 – Kryształy manganianu(VII) potasu

Związek ten z racji swoich właściwości odkażających znajduje zastosowanie w lecznictwie. Nie dziwi więc fakt, że można go z łatwością kupić w aptekach. Z powodu swojej barwy bywa nazywany „fioletem”. Trzeba jednak pamiętać, że potocznie mówi się w ten sam sposób o wielu różnych substancjach – choćby o stosowanym w podobnych celach fioletcie gencjanowym. W warunkach normalnych manganian(VII) ma postać charakterystycznych kryształków o barwie ciemnofioletowej, prawie czarnej.

Chcąc otrzymać potrzebną nam substancję bezpośrednio na kryształy soli manganu(VII) należy nanieść kilka cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 , tak by substancja stała mogła się w nim rozpuścić. W efekcie uzyskujemy ciemnozieloną ciecz zawdzięczającą swą barwę obecności powstałego tlenku manganu(VII), co możemy zaobserwować na Fot. 4.

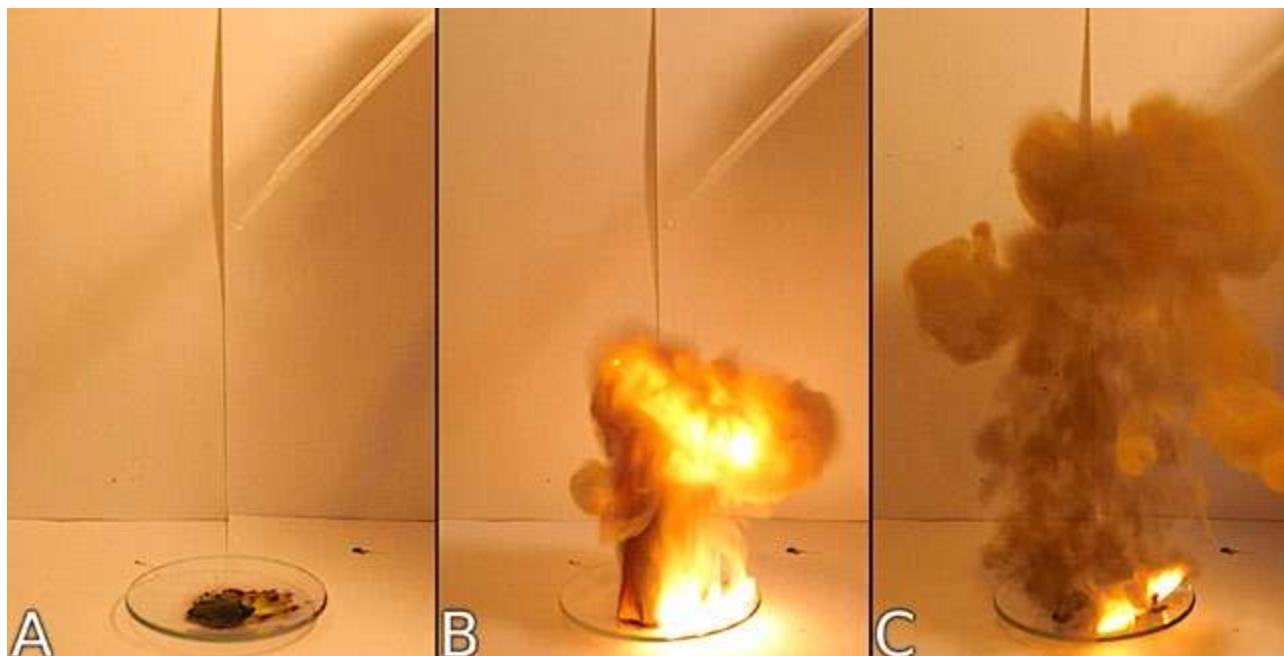


Fot. 4 – Mieszanina reakcyjna zawierająca tlenek manganu(VII)

Przystępując do badania cech otrzymanego związku możemy się przekonać, że jest on bardzo niestabilną substancją – ulega rozkładowi już w temperaturach zbliżonych do pokojowej, a powyżej 55°C i większych ilościach proces ten zaczyna zachodzić wręcz wybuchowo. Łatwo to sprawdzić, przykładając do próbki tlenku drut miedziany podgrzany do temperatury około 100°C , a nawet niższej (Fot. 5).



Fot. 5 – Rozkład tlenku



Fot. 6 – Reakcja acetonu z tlenkiem manganu(VII); A – tuż przed reakcją, B – gwałtowny efekt zetknięcia się tlenku z acetonem, C – powstała chmura brunatnego dymu

Praktycznie natychmiast po wejściu ogrzanego metalu w kontakt z substancją możemy zaobserwować gwałtowny zapłon i powstanie dużej ilości brunatnego dymu. Barwa płomienia jest pomarańczowa.

Przekonaliśmy się, że nawet sam omawiany związek jest skrajnie niestabilny. Spróbujmy jednak mieszać go z jakimś łatwopalnym materiałem, np. w postaci cieczy. Jako pierwszy polecam wypróbować aceton C_3H_6O , czyli powszechnie dostępny i niezbyt toksyczny keton. Doświadczenie jest łatwe do wykonania: na szkiełko zegarkowe ze świeżą porcją tlenku manganu(VII) należy upuścić z dość sporej wysokości dosłownie jedną kroplę acetonu (użycie większych ilości może być niebezpieczne), najlepiej za pomocą pipety pasteurowskiej (Fot. 6A). Natychmiast po zetknięciu się substancji aceton ulega gwałtownemu zapłonowi, któremu może towarzyszyć efekt dźwię-

kowy w postaci trzasku lub syku (Fot. 6B). Jednocześnie powstaje chmura znanego nam już dymu (Fot. 6C).

Kolejnym, bardzo efektownym pokazem będzie zapalenie niewielkiej „pochodni” w tajemniczy – dla osób nieorientowanych – sposób. Miniaturową pochodnię łatwo jest wykonać nawijając na koniec patyczka do szaszłyków nieco naturalnej waty, będącej właściwie czystą celulozą (Fot. 7).

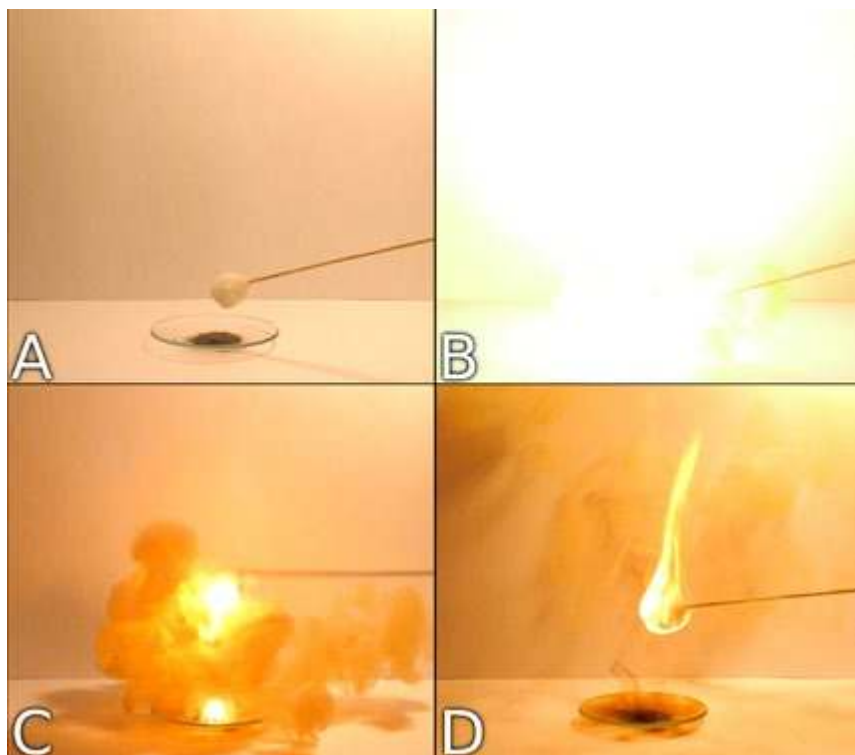
Aby rozpać uzyskać pochodnię, należy watę na jej końcu delikatnie nasączyć alkoholem etylowym C_2H_5OH . Można w tym celu wykorzystać spirytus spożywczy lub denaturat. Pochodnię taką zbliżamy do próbki tlenku manganu(VII), uważając jednak, by nie doprowadzić do przedwczesnego kontaktu obu substancji (Fot. 8A). Następnie musimy zdecydowanym, lecz szybkim ruchem dotknąć pochodnię substancji na szkiełku zegarkowym, co spowoduje gwałtowny zapłon i rozbłysk, a często także okrzyk wśród widzów (Fot. 8B). Po chwili, kiedy tylko rozwieje się chmura brązowego dymu (Fot. 8C), możemy zauważyć, że nasza minipochodnia się pali (Fot. 8D).

Opisany pokaz można też zainscenizować inaczej. W takim przypadku na ogniotrwałej płytce ceramicznej musimy umieścić np. poskładany papierowy ręcznik nasączony etanolem. Tym razem ogień rozpalimy za pomocą bagietki grającej rolę „czarodziejskiej” różdżki – końcem bagietki musimy wcześniej oczywiście dotknąć próbki tlenku manganu(VII), tak by osadziła się na niej niewielka ilość tej substancji (Fot. 9). Po kontakcie bagietki z materiałem nasączonym alkoholem zapala się on z mniej lub bardziej wyraźnym trzaskiem (Fot. 10).

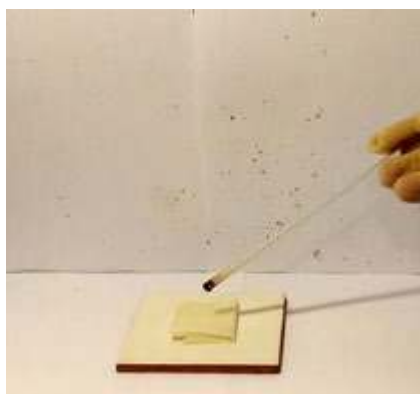
Wszelkie pozostałości i mieszaniny zawierające tlenek manganu(VII) muszą zostać unieszkodliwione poprzez zalanie dużą ilością zimnej wody.



Fot. 7 – Minipochodnia



Fot. 8 – Zapłon pochodni; opis w tekście



Fot. 9 – Chemiczna różdżka



Fot. 10 – Po zapłonie

Potężna natura

Kolejnym doświadczeniem, w którym możemy wykorzystać właściwości tlenku manganu(VII), jest otrzymanie tzw. burzy w probówce. Przygotowanie pokazu jest nieco bardziej skomplikowane niż w poprzednich przypadkach, ale uzyskany efekt z pewnością zrekompensuje poczyniony nakład pracy.

Do przeprowadzenia doświadczenia potrzebujemy – podobnie zresztą jak poprzednio – stężonego kwasu siarkowego(VI), manganianu(VII) potasu i alkoholu etylowego 96%.

Bardzo ważna jest staranność. Probówka użyta w tym doświadczeniu musi być wcześniej bardzo dokładnie umyta, odtłuszczona – np. poprzez płukanie acetonem – i wysuszona. Naczynie mocujemy potem stabilnie w pozycji pionowej. Następnie za pomocą pipety pasteurowskiej wlewamy na dno kilka centymetrów sześciennych stężonego kwasu, ale tak by nie zwilżyć ścianek naczynia. Kolejną rzeczą jaką musimy zrobić jest delikatne wlanie do probówki po jej ściance podobnej ilości alkoholu etylowego. Ciecze nie mogą się przy tym wymieszać. Kwas i etanol powinny uformować dwie fazy z wyraźnie widoczną granicą pomiędzy nimi (Fot. 11).

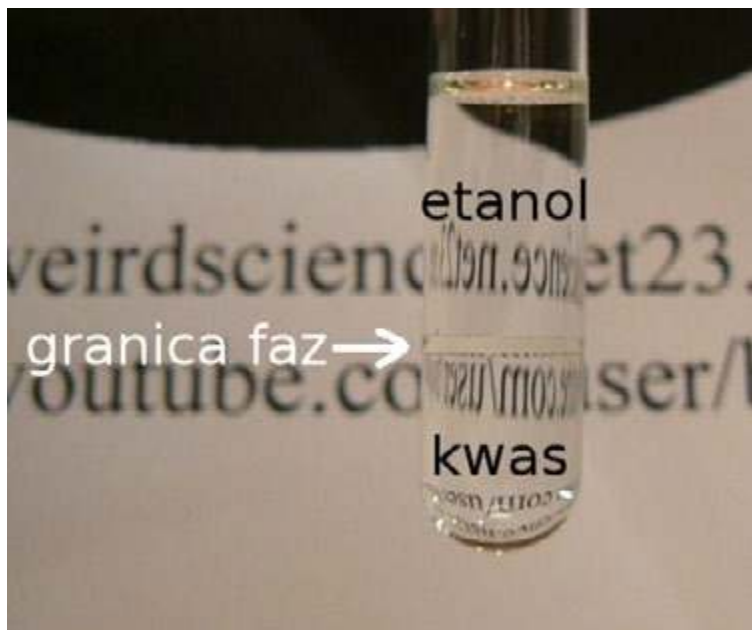
Po opisanych przygotowaniach możemy przystąpić do zainicjowania reakcji. Robimy to poprzez wrzucenie do probówki kilku (nie więcej!) małych kryształków manganianu(VII) potasu.

Chwilę po dotarciu manganianu do granicy faz rozpoczyna się chemiczna burza: ciecz zmienia barwę na ciemnobrunatną, pod jej powierzchnią widzimy jasne rozbłyski, słyszalne są też charakterystyczne trzaski (Fot. 12).

Reakcja jest silnie egzotermiczna. Dla bezpieczeństwa dobrze jest zanurzyć dolną część probówki na czas doświadczenia w większej zlewce z zimną wodą. Pokaz koniecznie trzeba prowadzić na niepalnej powierzchni, a cały układ reakcyjny powinien znajdować się w odpowiednim naczyniu (misce, dużym krystalizatorze) na wypadek

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Polimery w służbie zdrowiu
- Zadania z chemii fizycznej i nieorganicznej dla szkół ponadpodstawowych



Fot. 11 – Rozmieszczenie faz w probówce



Fot. 12 – Burza w probówce

pęknięcia probówki. Należy brać też pod uwagę ewentualność rozprysku, czy nawet wyrzucenia zawartości probówki na zewnątrz, co może być bardzo niebezpieczne!

Dużo uwagi należy poświęcić bezpiecznemu usunięciu pozostałości po doświadczeniu. Mieszaninę poreakcyjną najlepiej ostrożnie wlać szybkim ruchem do dużej ilości zimnej wody, zachowując wspomniane wcześniej środki bezpieczeństwa.

Wyjaśnienie

Przeprowadzoną przez nas reakcję otrzymywania tlenku manganu(VII) opisuje się zwykle sumarycznym równaniem:



Opisany proces w rzeczywistości jest dwuetapowy: początkowo powstaje nietrwały kwas nadmanganowy HMnO_4 , który w warunkach reakcji samorzutnie traci wodę, przechodząc w tlenek manganu(VII), który należy traktować jako jego bezwodnik.

Jak już wspominałem, powstający tlenek manganu(VII) jest bardzo nietrwałym związkiem i jednocześnie silnym utleniaczem. Związek ten rozkłada się do tlenku manganu(IV) MnO_2 (dawniej nazywanego braunsztynem) i tlenu. Brązowe dymy powstające w dużych ilościach w czasie reakcji są utworzone właśnie z niewielkich cząstek niższego tlenku. Interesujące jest, że wolny tlen powstaje tutaj nie tylko w postaci normalnie występujących cząsteczek dwuatomowych O_2 , ale także jako silnie reaktywny trójatomowy ozon O_3 [3].

Tlenek manganu(VII) gwałtownie utlenia wiele substancji organicznych, takich jak aceton i alkohole. W przypadku doświadczenia z burzą w probówce, opadające przez warstwę alkoholu kryształki manganianu(VII) potasu reagują z kwasem, przez co powstają niewielkie ilości omawianego tlenku, który gwałtownie reaguje z alkoholem. W rzeczywistości dochodzi tutaj do maleńkich eksplozji w obrębie mieszaniny reakcyjnej, co obserwujemy jako rozbłyski i trzaski.

Dawniej samozapalne właściwości mieszanin zawierających tlenek manganu(VII) tłumaczono powstawaniem tlenu atomowego *in statu nascendi*. Dziś wiemy jednak, że to sam tlenek manganu(VII) jest głównym utleniaczem w opisanych reakcjach.

Mgr Marek Ples

www.weirdscience.eu

marek.ples@o2.pl

Katedra Biomechatroniki

Wydział Inżynierii Biomedycznej

Politechnika Śląska

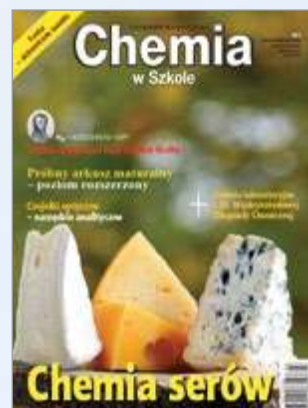
Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

- [1] Lux H., *Manganese(VII) Oxide*, w: Brauer G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* (2nd ed.), Academic Press, Nowy Jork, 1963, str. 1459-1460
- [2] Simon A., Dronskowski R., Krebs B., Hettich B., *The Crystal Structure of M_2O_7* , *Angewandte Chemie* (International Edition in English), 26, 1987, str. 139-140
- [3] Holleman A.F., Wiberg E., *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, 2001

Roczniki 2019 z 70% rabatem!

Letnia wyprzedaż!



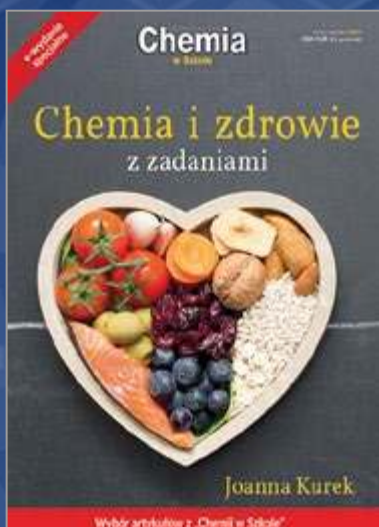
Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/roczniki/

Oferta ważna do wyczerpania nakładu

WYDANIA SPECJALNE

w wersji elektronicznej – pliki PDF

Antybiotyki, glutaminian sodu, gluten, jady, herbata, leki. Sól, pomidory, tłuszcze, toksyny, witaminy, wino



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

42 propozycje dla szkolnego laboratorium

- Badanie gleby
- Atramenty sympatyczne
- Żelazo i jego związki
- Wskaźniki pH
- Chemia na wesoło
- Ogniwa galwaniczne



Cena
1 wydania
już od
10 zł!

Każdy może eksperymentować! Dowiedz się:



- Jak otrzymać metaliczne, a jak chemiczne rośliny?
- Co i jak można zrobić z piasku.
- Jak wyhodować chemicznego węża?
- Czy zielona herbata może świecić?
- Do czego chemikowi przydaje się aspiryna?

283 zadania w 9 zestawach

- Zadania powtórzeniowe
- Przykładowe zestawy zadań maturalnych
- Odpowiedzi i rozwiązania
- Klucze odpowiedzi i zasady punktacji



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