Związki metaloorganiczne

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 1
styczeń/luty 2019
338 (LXV) indeks 354562
CENA 25,00 ZŁ
(w tym 5% VAT)

Zadania:

- dla szkół podstawowych – Sole
- z 50. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej
- z I etapu 65. Krajowej Olimpiady Chemicznej

Dendrytyczne kryształy miedzi
– jak je wyhodować?

Pytania nurtujące
nauczyciela chemii

Chemiczny escape room
(bezpieczny!)

MOL
Nowa definicja

ISSN 0411-8634

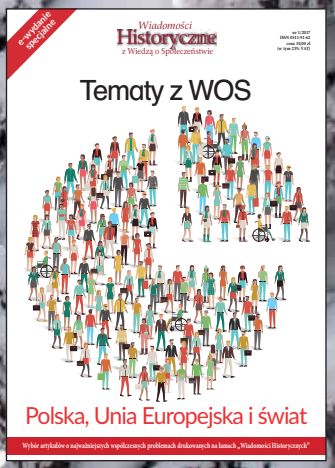
eprasa.pl 5ae00aaa89

Wydania specjalne

(wersje elektroniczne – pliki PDF)

2018

2017



2016

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

eprasa.pl 5ae00aaa89

Szanowni Państwo

Przełom roku 2018 i 2019 jest ważny dla przyrodników, w tym chemików. Rok 2019 został bowiem przez Zgromadzenie Ogólne Narodów Zjednoczonych i UNESCO ogłoszony „Międzynarodowym Rokiem Okresowego Układu Pierwiastków Chemicznych", dla upamiętnienia 150 lat, jakie upłynęły od sformułowania przez Dymitra Mendelejewa, a niezależnie i niemal równocześnie przez niemieckiego chemika Lothara Meyera, systemów klasyfikacji pierwiastków opartych na prawie okresowości. Jest oczywiste, że inicjatywę tę popiera Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), ale fakt, że czynią to także: analogiczne stowarzyszenie fizyków, Międzynarodowa Rada Nauki (ICSU), Międzynarodowa Unia Astronomiczna (IAU), Międzynarodowa Unia Historii i Filozofii Nauki i Technologii (IUHPS) oraz wiele innych organizacji podkreśla wagę tej genialnej konstrukcji, wykraczającej znacznie poza chemię.

Innym ważnym wydarzeniem jest sformułowanie przez Międzynarodowe Biuro Miar i Wag nowych definicji tak kluczowych pojęć jak: kilogram, amper, kelwin oraz – co dla chemika ma szczególne znaczenie – mol. Zmiana ta wpłynie z pewnością na metodologię wpajania tego pojęcia uczniom, a zapewne każdy nauczyciel wie z własnej praktyki, że jest to nie lada wyzwanie. Z pomocą przychodzą Autorzy znakomitego opracowania o nowej definicji mola – p. mgr Iwona Orlińska i p. mgr Krzysztof Orliński.

W numerze tym znajdą Państwo ponadto inne, bardzo różnorodne materiały. Pani dr Joanna Kurek opisuje bardzo ważną i ciekawą klasę połączeń – związki metaloorganiczne. Pan mgr Marek Ples wyczaruje z metalicznej miedzi piękne dendrytyczne jej kryształy i pokaże po raz kolejny, jak przeprowadzić fascynujący eksperyment fotochemiczny. Zestawy zadań zawierają problemy właściwe szkołom podstawowym (pióra Autorów z Gliwic), zadania z I etapu 65. Krajowej Olimpiady i kolejne szczególnie ambitne problemy z 50. IChO. Odpowiadając na kolejny list p. Stefana Siedleckiego, wyjaśniamy przedstawione w nim wątpliwości dotyczące realizacji różnych zagadnień z zakresu chemii nieorganicznej i organicznej. Oryginalny sposób prowadzenia lekcji zgodnie z ideą „escape roomu", w sposób całkowicie bezpieczny, przedstawia p. Magdalena Ankiewicz-Kopicka. Mam nadzieję, że w tak różnorodnej tematycznie treści naszego numeru każdy z Czytelników znajdzie dla siebie interesujący materiał.

Życzę Państwu przyjemnej lektury.

Spis treści

6 Nowa definicja mola | Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** | Marek Orlik

41 **Chemia związków metaloorganicznych** | Joanna Kurek

Metodyka i praktyka szkolna

11 **Poczta „Chemii w Szkole". Pytania nurtujące nauczyciela** – Stefan Siedlecki

14 **Dendryty miedzi. Prawie jak żywe** | Marek Ples

16 **Światło i barwa. Tionina jako barwnik fotochromowy** | Marek Ples

18 **Chemiczny escape room** | Magdalena Ankiewicz-Kopicka

36 **Zadania z chemii dla szkół podstawowych. Część VI. Sole.** | Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Ewa Mączko, Zofia Brol, Maria Gogołowicz, Ewelina Szewczyk, Dominika Sadowska, Michał Kwiatkowski, Alicja Gierlotka, Katarzyna Czapla

Olimpiady i konkursy

22 **Komitet Główny Olimpiady Chemicznej. 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap I**

30 **50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Bratysławie (Słowacja) i Pradze (Republika Czeska)** Zadania teoretyczne - dokończenie | Marek Orlik, Janusz Stępiński

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia w Szkole

NUMER 1 STYCZEŃ/LUTY 2019

Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł (w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce i w spisie treści: Fotolia

337 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) **Adres redakcji** ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa **Wydawnictwo** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 **Wydawca** Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com **Prenumerata** Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata-2019/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com **Skład i łamanie** Vega design **Druk i oprawa** Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

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

eprasa.pl 5ae00aaa89

Nadprzewodnictwo w temperaturze pokojowej

Nadprzewodnictwo polega na uzyskaniu przez substancję praktycznie zerowego oporu elektrycznego, co pozwala na przesyłanie energii elektrycznej bez strat cieplnych. Umożliwia to także konstruowanie silnych elektromagnesów, o ferromagnetycznym rdzeniu owiniętym nadprzewodzącym drutem, przez który może przepływać znaczny prąd, powodując istotne wzmocnienie pola magnetycznego. Ponadto nadprzewodniki są znakomitymi, wręcz idealnymi diamagnetykami, czyli są wypychane z pola magnetycznego, co w niektórych przypadkach prowadzi do unoszenia się (lewitacji) nadprzewodnika nad magnesem (lub vice versa). Zjawisko to, określane jako efekt Meissnera-Ochsenfelda, wykorzystywane jest m. in. w japońskiej wersji superszybkich pociągów MAGLEV (MAGnetic LEVitation). Dzięki odpychaniu się nadprzewodzących elektromagnesów umieszczonych w torach i w pojeździe unosi się on nad torami, co eliminuje tarcie występujące w trakcie kontaktu z nimi kół pociągów tradycyjnych.

Jak wiadomo, podstawowym problemem praktycznym jest to, że nadprzewodnictwo wymaga schłodzenia odpowiedniej substancji do bardzo niskich temperatur. W przypadku niektórych substancji (np. siarki) trzeba dodatkowo zastosować wysokie ciśnienie. Odkrywca nadprzewodnictwa, Heike Kammerling-Onnes zaobserwował to zjawisko dla ochładzanej ciekłym helem zestalonej rtęci, w temp. ok. 4 K, pod normalnym ciśnieniem. Wprawdzie późniejsze badania pozwoliły na odkrycie tzw. nadprzewodników wysokotemperaturowych (przede wszystkim materiałów ceramicznych zawierających jony miedzi i tlenu oraz innych pierwiastków), ale oznaczało to tylko przekroczenie temperatury wrzenia ciekłego azotu (77 K). Właściwie jeszcze w pierwszej połowie stycznia br. można było znaleźć w źródłach informację, iż najwyższą potwierdzoną temperaturą krytyczną, w której zaobserwowano przejście do nadprzewodnictwa, było ok. 140 K (ok. -133 °C). Inne doniesienia o wyższych temperaturach krytycznych ostatecznie się nie potwierdziły.

15 stycznia b.r. w czasopiśmie *Physical Review Letters* została opublikowana praca [1] badaczy z amerykańskiego Uniwersytetu George'a Washingtona, pt. *New evidence of superconductivity at near room temperature*, opisująca nadprzewodnictwo uzyskane w temperaturach 260 K i 280 K przez wodorek lantanu, wymagający

jednak w tym celu poddania go ogromnym ciśnieniom. Wodorki lantanu należą do grupy tzw. wodorków metalicznych, są bertolidami (związkami niestechiometrycznymi) o składzie zależnym od proporcji między ilością lantanu i wprowadzonego do niego wodoru.

W omawianym tu przypadku mikroskopijne próbki lantanu i wodoru zostały najpierw ściśnięte w specjalnej, diamentowej aparaturze, a następnie ogrzane, co spowodowało wytworzenie wodorku lantanu bogatego w wodór, o stechiometrii LaH_{10}. Badania właściwości tej substancji, utrzymywanej pod gigantycznym ciśnieniem 180 – 200 GPa, wykazały znaczący spadek oporu elektrycznego prowadzący do nadprzewodnictwa. Osiągnięcie to może stanowić ogromny przełom w poszukiwaniu substancji nadprzewodzących niewymagających istotnego chłodzenia, kierujący uwagę badaczy na wodorki metaliczne o dużej zawartości wodoru. Oczywiście problemem pozostaje to, że zamiast istotnego chłodzenia trzeba zastosować ogromne ciśnienia. Ideał, którym byłaby substancja nadprzewodząca w temperaturze pokojowej i pod atmosferycznym ciśnieniem, pozostaje jeszcze celem marzeń

[1] https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.122.027001
[2] http://wyborcza.pl/7,75400,24296516,pierwszy-nadprzewodnik-w-dodatniej-temperaturze-poczatek-nowej.html
[3] https://www.sciencedaily.com/releases/2019/01 /190115162328.htm

Jak wygrać z globalnym ociepleniem

Skuteczność walki z emisjami niszczącymi warstwę ozonową w atmosferze to dowód, że ludzie mogą wygrać także z globalnym ociepleniem. To jednak wymaga międzynarodowej współpracy – powiedział w rozmowie z PAP noblista, chemik atmosfery, prof. Mario Molina.

Prof. Mario Molina jest laureatem Nagrody Nobla (1995 r.), którą otrzymał wraz z Paulem Crutzenem i F. Sherwoodem Rowlandem za wkład w badania chemii atmosfery, zwłaszcza procesów powstawania i destrukcji warstwy ozonowej. Kiedy w latach 70. zaczął badać freony, nikt nie podejrzewał tych związków o niszczący wpływ na stratosferyczny ozon. Dziś wiemy (m.in. właśnie dzięki Molinie), że emisja tych freonów prowadzi do niszczenia warstwy ozonowej – części atmosfery, chroniącej organizmy żywe przed szkodliwym wpływem promieniowania ultrafioletowego.

W końcu 2017 r. NASA podała informację, że warstwa ozonowa odnawia się, a dziura ozonowa jest najmniejsza od dekad. Wyjaśniając przyczyny poprawy, prof. Molina przypomniał, że na świecie zrezygnowano z wykorzysta-

eprasa.pl 5ae00aaa89

Sztuczne pęcherzyki płucne w elektrochemii

Naukowcy z prestiżowego Uniwersytetu Stanforda (USA) opublikowali wstępne wyniki badań nad urządzeniem optymalizującym elektrolityczne wytwarzanie i wykorzystanie wodoru i tlenu z wody. Ma to znaczenie dla pracy wodorowo-tlenowych ogniw paliwowych, w których reakcja między tymi pierwiastkami prowadzona jest w sposób pozwalający na odbieranie uzyskiwanej energii w postaci pracy elektrycznej. Problemem jest jednak stosunkowo powolny przebieg procesów elektrodowych, wymagający stosowania elektrod o specjalnej konstrukcji, zapewniającej ich przyspieszenie, czyli działanie elektrokatalityczne. Niekorzystne jest również tworzenie bąbelków gazu, co także prowadzi do pewnych strat energii. W celu zwiększenia efektywności elektrokatalizy badacze zastosowali rozwiązania przypominające zasadę pracy ludzkich płuc, w których gazy przechodzą przez cienką membranę, przepuszczalną dla tlenu transportowanego do krwiobiegu.

W tej bardzo wyrafinowanej konstrukcji tlen nie może tworzyć po jego stronie szkodliwych bąbelków, czemu zapobiega hydrofobowa powierzchnia wnętrza pęcherzyka płucnego, ale przyciągająca wodę powierzchnia zewnętrzna. Rolę membrany pełniła cienka (o grubości zaledwie 12 nm) warstwa plastiku. Z jednej, hydrofobowej strony folia ta zawierała malutkie pory, a drugą stronę pokryto wykazującymi działanie elektrokatalityczne nanocząstkami złota i platyny. Następnie z folii uformowano „kieszonkę" z warstwą metalicznych nanocząstek skierowaną do wnętrza. Powiązany z odpowiednimi procesami elektrodowymi transport gazów przez takie membrany jest wysoce wydajny i przypomina charakterystykę wydechu i wdechu w płucach. Następnym krokiem w rozwoju tych badań powinno być zbudowanie zespołu sztucznych pęcherzyków, aby urządzenie jeszcze bardziej przypominało strukturę ludzkich płuc i wykazywało większą wydajność.

[1] https://www.cell.com/joule/fulltext/S2542-4351 (18)30564-6
[2] https://www.sciencedaily.com/releases /2018/12/181220111754.htm
[2] https://nt.interia.pl/technauka/news-naukowcy-stworzyli-sztuczne-pluca-ktore-zamieniaja-wode-w-pa,nld,2752351

nia freonów. Był to efekt realizacji zapisów międzynarodowej umowy zwanej Protokołem Montrealskim.

Noblista zauważył, że doświadczenia związane ze zwalczaniem dziury ozonowej mogą być pomocne w kontekście problemu zmian klimatu. Pomiędzy tymi dwoma problemami istnieją wyraźne analogie: chodzi o zmiany zachodzące w skali globalnej, wywołane emisjami odpowiednio – freonów oraz gazów cieplarnianych.

W ocenie noblisty działania na rzecz ochrony ozonu dowodzą, że światowa współpraca na rzecz zażegnania globalnych zagrożeń może być skuteczna. Po pierwsze dlatego, że mamy przykład dotyczący dziury ozonowej, że da się to zrobić. A po drugie – wszystkie nowe technologie świadczą o tym, że możemy rozwiązać problem globalnych zmian klimatu bez konieczności ponoszenia wyrzeczeń gospodarczych, ponieważ mamy energię odnawialną z wiatru, słońca...

Źródło PAP http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C32135%2Cchemik-noblista-dla-pap-ludzie-moga-wygrac-z-globalnym-ociepleniem.html

Bakterie głębinowe i dwutlenek węgla

Dwutlenek węgla nie ma dziś dobrej prasy i trwają usilne starania o ograniczenie jego emisji. Interesujące jest jednak rozważenie procesów, w których jest on ze środowiska w sposób naturalny usuwany, czego typowym przykładem jest fotosynteza. Okazuje się jednak, że w przyrodzie zachodzą zjawiska związane z pochłanianiem CO_2, których mechanizm nie jest do końca znany. Dotyczy to egzystujących w oceanach bakterii głębinowych (bentosowych), które pobierają duże ilości dwutlenku węgla i przetwarzają go w swoją biomasę, która może służyć za pożywienie innym żyjącym w tym specyficznym ekosystemie morskim organizmom. Dotychczas, na podstawie badań przeprowadzonych dla Oceanu Atlantyckiego, uważano, że głównym źródłem biomasy na dnie oceanu jest spływająca tam organiczna materia: nieżywe ryby lub plankton.

W badanym sektorze Pacyfiku głównym źródłem biomasy okazuje się jednak związek nieorganiczny – CO_2. Przemiany te wpisują się w lokalny cykl obiegu węgla. Okazuje się, że w ten sposób usuwanych może być z atmosfery ok. 10% zawartego w niej dwutlenku węgla, co oznacza szacunkowo ok. 200 milionów ton CO_2 rocznie w skali całego globu. Mechanizm obiegu CO_2 w przyrodzie kryje więc wciąż różne niespodzianki. Warto dodać, że badania objęły całkowicie pozbawione dostępu światła głębokie (ponad 4000 m) obszary we wschodnim Oceanie Spokojnym między Hawajami i Meksykiem, skąd pobrano próbki osadów. Przy okazji odkryto tak zaskakujące bogactwo minerałów, że można oczekiwać rozpoczęcia prac nad ich wydobywaniem, co niestety niewątpliwie zakłóciłoby ekosystem głębi oceanów w miejscach ich eksploracji.

[1] http://nt.interia.pl/technauka/news-bakterie-glebinowe-pochlaniaja-ogromne-ilosci-dwutlenku-wegl,nld,2690129
[2] https://phys.org/news/2018-11-deep-sea-zone-hosts-carbon.html
[3] https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/lno.11069

Oprac. Marek Orlik, Fot. Fotolia

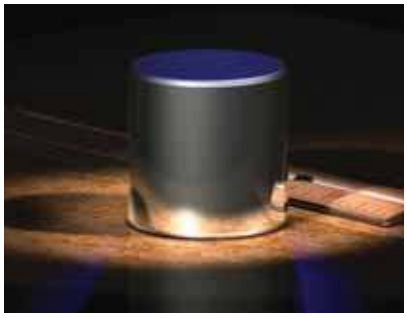
eprasa.pl 5ae00aaa89

Nowa definicja mola

Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Międzynarodowe Biuro Miar i Wag (fr. *Bureau International des Poids et Mesures*, w skrócie BIPM [1]) jest instytucją zajmującą się ustalaniem wzorców jednostek miar. Od roku 1875 dba o jednolitość wzorców przechowywanych w urzędach metrologicznych znajdujących się w krajach, które przystąpiły do Konwencji Metrycznej (Polska w roku 1925; za zgodność jednostek miar odpowiada Główny Urząd Miar [2]). Naczelnym organem BIPM jest Generalna Konferencja Miar, której 26. posiedzenie odbyło się w Paryżu w listopadzie ubiegłego roku. Przedstawiciele krajowych urzędów metrologicznych postanowili o redefinicji aż 4 podstawowych jednostek układu SI. Najbardziej radykalna zmiana dotknie kilogram, ostatnią jednostkę, której wzorzec był jeszcze przedmiotem wykonanym przez człowieka. Po 130 latach istnienia platynowo-irydowy walec o średnicy podstawy i wysokości 39 mm opuści podziemia w podparyskim Sèvres i powędruje do muzeum, gdzie znajdzie godne miejsce obok pręta z dwiema naciętymi kreskami, których odległość do 1960 roku była wzorcem metra.

W przypadku kilograma był to już najwyższy czas. Wzorzec od lat przybierał na wadze z powodu osiadających na walcu zanieczyszczeń (pomimo zachowania wszelkich środków ostrożności) i chudł podczas okresowego mycia. Po 140 latach właściwie nie wiadomo było, ile naprawdę wynosi kilogram (ten sam problem dotykał również wzorców krajowych). Choć różnice były rzędu mikrogramów (milionowe części grama), to wzorzec przestawał być wiarygodny. Nowa definicja kilograma została oparta na wartości stałej Plancka.



Rys. 1. Kilogram – jeden z narodowych wzorców kilograma. Licencja: Wikimedia Commons

Oprócz jednostki miary zmieniono również definicje ampera (została oparta na wartości ładunku elektronu), kelwina (stała Boltzmana) oraz, co najbardziej zainteresuje chemików, mola. GUM na swojej stronie internetowej zamieścił obszerną informację o redefinicji jednostek układu SI, stąd też można pobrać specjalnie wydaną broszurę przeznaczoną m.in. dla uczniów i nauczycieli [3]. Nowe definicje zaczną obowiązywać od maja bieżącego roku, zatem jest dobra okazja do przypomnienia tego kluczowego dla chemii pojęcia.

Dzieje mola

W XVIII wieku waga stała się standardowym wyposażeniem laboratorium chemicznego. Badacze stwierdzili, że substancje reagują ze sobą nie w dowolnych, lecz ściśle określonych proporcjach wagowych. W roku 1792 niemiecki chemik Jeremias Richter opublikował tabelę, w której podał ilości zasad i tlenków metali zobojętniających 1000 części wagowych kwasu siarkowego(VI). W drugiej kolumnie tabeli umieścił natomiast ilości kwasów, które z kolei reagowały z podanymi ilościami zasad (innymi słowy, były to równoważniki wspomnianych 1000 części wagowych H_2SO_4). Dzięki zestawieniu można było w prosty sposób obliczyć ilość zasady, która zobojętni daną ilość kwasu. Richter jest też twórcą pojęcia stechiometria. [4]

W roku 1799 francuski chemik Joseph Proust sformułował prawo stałych stosunków wagowych, w myśl którego pierwiastki łączą się w związki chemiczne w stałych proporcjach wagowych, niezależnie od sposobu otrzymania i pochodzenia (naturalne czy sztuczne). John Dalton w 5 lat później stwierdził, że jeśli pierwiastki tworzą ze sobą kilka związków, to masy jednego z pierwiastków przypadające na jednostkę masy pierwiastka drugiego mają się do siebie jak niewielkie liczby całkowite. Dla przykładu: siarka i tlen tworzą dwa tlenki – SO_2 i SO_3. W pierwszym z nich na 32 g siarki przypada 32 g tlenu, a w drugim na taką samą ilość siarki – 48 g tlenu. Masy tlenu w obu tlenkach mają się do siebie jak 2:3.

Powyższe obserwacje stały się wytłumaczalne wraz ze sformułowaniem teorii atomistycznej przez Johna Daltona (1805). Nadał on atomom, które do tej pory traktowano jako twory abstrakcyjne, mierzalną własność – masę (Dalton posługiwał się mianem ciężar). Na początku XIX wieku (i znacznie później również) nie potrafiono określić masy atomów ani ich rozmiarów. Wiadomo było tylko, że muszą być bardzo małe. Dalton zaproponował podawanie mas atomowych w jednostkach względnych, a jako „odważnika" użył atomu wodoru, najlżejszego z pierwiastków. W jego skali wodór miał zatem masę atomową równą 1, a masy pozostałych atomów i tworzonych przez nie cząsteczek podawano w odniesieniu do tej jednostki. Wkrótce jednak zaczęto posługiwać się także jednostką równą $^1/_{16}$ masy atomu tlenu (po ustaleniu wzoru wody jako H_2O; Dalton zakładał, że jest to HO, co dawało masę tlenu wynoszącą 8 jednostek). O wprowadzeniu jednostki tlenowej zadecydowały względy praktyczne – tlen łączy się prawie ze wszystkimi

eprasa.pl 5ae00aaa89

innymi pierwiastkami, a ich masy atomowe wyznaczano, analizując skład zawierających je związków chemicznych. Inni uczeni stosowali odmienne skale, np. Berzelius przyjmował, że masa tlenu wynosi 100 jednostek. Niezależnie od używanej skali, wprowadzenie mas względnych pozwoliło porównywać masy atomów, ustalać skład związków i wykonywać obliczenia dotyczące ilości substratów potrzebnych do reakcji. [5]

Ponieważ w skali laboratoryjnej zazwyczaj posługiwano się gramowymi ilościami substancji, włoski fizyk Amadeo Avogadro zaproponował wprowadzenie jednostki zwanej gramoatomem, czyli takiej ilości pierwiastka, której masa w gramach jest równa jego masie atomowej wyrażonej w jednostkach względnych. W przypadku związków chemicznych była to gramocząsteczka o masie w gramach równej liczbowo masie cząsteczkowej danej molekuły. Liczba atomów w różnych gramoatomach lub gramocząsteczkach była oczywiście taka sama, zatem oba pojęcia były odpowiednikami dzisiejszego mola.

Samo pojęcie mola jest autorstwa niemieckiego fizykochemika Wilhelma Ostwalda (co ciekawe, należał on do przeciwników teorii atomistycznej). Wprowadzona w roku 1893 nazwa pochodzi od niemieckiego słowa *Molekül* (cząsteczka), które z kolei powstało z łacińskiego *molecule* (odrobina).

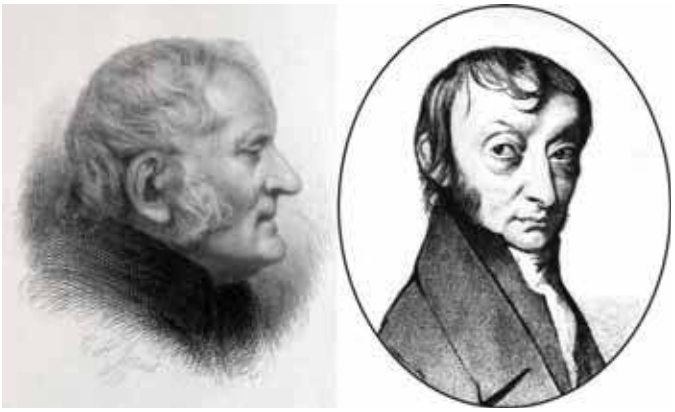
Do roku 1906 funkcjonowały dwie skale mas atomowych: jedna oparta na jednostce wodorowej, druga na tlenowej. Ponieważ masa atomu tlenu nie jest dokładnie 16 razy większa od masy atomu wodoru, w użyciu były również dwie definicje mola. Po rezygnacji z używania jednostki wodorowej, mol stał się taką liczbą cząstek (atomów lub cząsteczek), ile atomów mieściło się w 16 gramach tlenu.

W roku 1929 stwierdzono, że naturalny tlen jest złożony z trzech izotopów: głównie O-16 z niewielką domieszką O-17 i O-18. Ponieważ skład izotopowy tlenu waha się w pewnych granicach w zależności od pochodzenia próbki (np. woda z izotopem O-16 paruje minimalnie szybciej od zawierającej cięższe izotopy tlenu), angielski fizyk Francis Aston zaproponował jednostkę masy atomowej opartą na masie najlżejszego izotopu tego pierwiastka. Od roku 1933 znowu funkcjonowały dwie skale mas atomowych: fizyczna (w której masa atomu tlenu-16 miała dokładnie 16 jednostek) oraz chemiczna (oparta na naturalnej mieszaninie izotopów tlenu). Skala fizyczna była konieczna ze względu na precyzję badań mas izotopów, natomiast w chemii wystarczała dotychczasowa dokładność pomijająca drobne wahania składu izotopowego tlenu. Używanie dwóch skal mas atomowych powodowało również istnienie dwóch definicji mola.

Organizacje zrzeszające chemików (IUPAC) i fizyków (IUPAP) porozumiały się w roku 1961. Nową skalę mas atomowych oparto na jednostce węglowej, czyli $^{1}/_{12}$ masy atomu izotopu węgla-12 (ma on w tej skali masę równą dokładnie 12 jednostkom). Powodem wyboru takiego właśnie izotopu były możliwie najmniejsze zmiany w dotychczasowej skali mas atomowych. W roku 1971 roku mol został uznany za jednostkę podstawową układu SI, a jego oficjalna definicja od tej pory brzmiała: *mol jest to liczność materii układu zawie-*

Jak odczytać liczbę Avogadra?

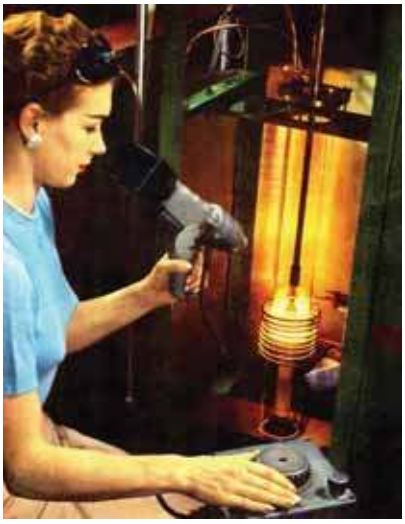
Nazwa zależy od skali, jakiej używa się w danym kraju. W Polsce i większości państw europejskich obowiązuje skala długa, w której potęgi tysiąca od miliona w górę zmieniają nazwy co milion: milion (10^6), bilion (10^{12}), trylion (10^{18}), kwadrylion (10^{24}), itd. Oprócz *lionów,* stosuje się również *liardy*, równe 1000 poprzedzających je jednostek: miliard (10^9), biliard (10^{15}), tryliard (10^{21}), itd. Kraje używające skali krótkiej (kraje anglojęzyczne, większość krajów pozaeuropejskich) pomijają *liardy*, a nazwy zmieniają się co tysiąc, np. bilion w USA to 10^9, a trylion to 10^{12}. Nieznajomość skali stosowanej w danym kraju jest widoczna chociażby w tłumaczeniach tekstów dialogowych filmów. Dla uniknięcia nieporozumień (niektóre państwa używają kombinacji nazw z obu skal) w tekstach naukowych stosuje się zapis liczbowy w postaci wykładniczej. Jeśli zaś chodzi o liczbę Avogadra, jej przybliżona wartość to 602 tryliardy lub też 0,6 kwadryliona.



Rys. 2. Z lewej John Dalton (1766-1844), z prawej Amadeo Avogadro (1776-1856). Licencja: Wikimedia Commons

Rys. 3. Z lewej Josef Loschmidt (1821-1895), z prawej Jean Baptiste Perrin (1870-1942). Licencja: Wikimedia Commons

eprasa.pl 5ae00aaa89



Rys. 4. Dzięki rozwojowi elektroniki możliwe było wyznaczenie dokładnej wartości liczby Avogadra. Na ilustracji z roku 1956 otrzymywanie monokryształu krzemu potrzebnego do produkcji półprzewodników (metoda Czochralskiego). Licencja: Wikimedia Commons.

rającego liczbę cząstek równą liczbie atomów w masie 0,012 kilograma izotopu węgla-12. Definicję uzupełniało zalecenie, aby jednostkę stosować do obiektów mikroświata. [6]

Nowa definicja mola ma obowiązywać od 20 maja 2019 roku. Według niej: *mol to jednostka ilości substancji zawierająca dokładnie $6{,}02214076\times10^{23}$ obiektów elementarnych*. Mianem tych ostatnich określa się atomy, cząsteczki, jony, elektrony lub podobne do nich obiekty. [3]

Historia liczby Avogadra

Pierwszy uczonym, który oszacował liczbę cząsteczek znajdujących się w molu substancji był austriacki fizyk Johann Josef Loschmidt. Zadaniem, które postawił przed sobą było obliczenie rozmiarów cząsteczek wchodzących w skład gazów. Dokonał tego w roku 1865 na podstawie założeń teorii kinetyczno-molekularnej gazów. Oszacowanie wielkości molekuł pozwoliło wyznaczyć ich liczbę w jednostce objętości gazu. Obecnie przyjmowana wielkość to około $2{,}69\cdot10^{25}$ molekuł w metrze sześciennym (dla gazu znajdującego się temperaturze 0 ºC i pod ciśnieniem 1 atmosfery). Liczba ta nosi nazwę **liczby Loschmidta**. Dla jednego mola substancji oszacowanie Loschmidta dało rezultat wynoszący $4\cdot10^{23}$ cząsteczek. Choć z tego co wiemy obecnie, jest to około 1,5 razy za mało, wynik potwierdził hipotezę o niezmiernie małych rozmiarach atomów. [7]

Francuski fizyk Jean Baptiste Perrin w roku 1908 wyznaczył bardzo dokładną wartość **liczby Avogadra** (tak określił liczbę cząstek w molu substancji, nazwa ta jest używana do dziś). Perrin do eksperymentu użył mikroskopu, pod którym obserwował osadzanie się drobinek zawiesiny w słupie cieczy. Szybkość opadania zawiesiny powiązał z rozmiarami jej cząstek, te zaś z liczbą molekuł w znanej masie. Stąd Perrin mógł już podać liczbę drobin w molu. Ponieważ był znany z niezwykłej staranności podczas eksperymentowania, wyznaczona przez niego wartość liczby Avogadra ($N_A = 6{,}0021\cdot10^{23}$) różni się od obecnie przyjmowanej o zalewie 0,3%. Jak widać „uczonego szkiełko i oko" nie było wcale gorsze od współczesnej aparatury, a jego wynik stał się dowodem prawdziwości atomistycznej teorii budowy materii. Praca Perrina została uhonorowana Nagrodą Nobla z fizyki w roku 1926. W literaturze niemieckojęzycznej często spotyka się pojęcie liczby Loschmidta w znaczeniu liczby Avogadra. [7, 8]

Angielski fizyk Ernest Rutherford w roku 1911 prowadził badania nad rozpadem alfa. We współpracy z amerykańskim chemikiem Bertramem Boltwoodem udało mu się określić liczbę rozpadów zachodzących w preparacie promieniotwórczym oraz objętość powstającego gazowego helu. Eksperymenty pozwoliły oszacować liczbę Avogadra na $6{,}1\cdot10^{23}$. [7]

Wartość liczby Avogadra można wyznaczyć jeszcze innymi metodami, np. mierząc ładunek elektryczny potrzebny do wydzielenia danej ilości metalu podczas elektrolizy. Jednak najdokładniejsze wyniki uzyskuje się badając struktury kryształów z użyciem promieni X. Analiza obrazów dyfrakcyjnych promieniowania rentgenowskiego pozwala określić rozmiary komórek elementarnych (najmniejsze powtarzające się elementy strukturalne sieci krystalicznej), a zatem i liczby atomów w danej objętości. Monokryształy odpowiedniej jakości stały się dostępne od połowy lat 60-tych ubiegłego wieku. Obecnie uznana za najdokładniejszą wartość liczby Avogadra wynosi $N_A = 6{,}02214076\cdot10^{23}$ (dane z 2015 roku z błędem rzędu milionowej części procenta). [9]

Projekt Avogadro

Węgiel, jako podstawa dotychczasowej definicji mola, został wybrany tylko ze względu na niewielkie zmiany w tabeli mas atomowych, które

Molowe łamigłówki

1. Mole książkowe to smakosze papieru. Jaką grubość ma książka składająca się aż z mola kartek? Przyjmij, że kartka ma grubość 0,1 mm.
2. Średnica główki od szpilki wynosi 1 mm. Układasz obok siebie mol główek tak, aby każda z nich (oprócz skrajnych) stykała się z czterema innymi. W ten sposób powstaje droga o szerokości 13 metrów. Jak daleko ona zaprowadzi?
3. Ziarnko piasku ma średnicę 0,1 mm. Zakładając jego kulisty kształt oblicz, jak gruba będzie warstwa złożona z jednego mola ziaren, które wysypiesz na terytorium Polski (powierzchnia 312 tys. km^2). Przyjmij, że ziarna wypełniają przestrzeń bez pozostawiania wolnego miejsca.
4. Ciało przeciętnego mola ma kształt walca o długości 6 mm i średnicy 1 mm. Czy mol moli wypełni Morze Bałtyckie (objętość wód to 21,7 tys. km^3)? Przyjmij, że owady wypełniają przestrzeń bez pozostawiania pustych miejsc.
5. Powierzchnia, którą zajmuje pojedynczy mól odzieżowy wynosi 6 mm^2. Czy mol moli zmieści się na kuli ziemskiej? Powierzchnia planety wynosi w przybliżeniu 510 mln km^2.

eprasa.pl 5ae00aaa89

Rozwiązania łamigłówek

1. Pomnóż grubość jednej kartki przez liczbę Avogadra (w zaokrągleniu). W kolejnych zadaniach postąp analogicznie. 0,1 mm × $6{,}02\times10^{23}$ = $6{,}02\times10^{22}$ mm = $6{,}02\times10^{19}$ m = $6{,}02\times10^{16}$ km
   Wynik jest nadal abstrakcyjny. W astronomii używa się jednostki zwanej rokiem świetlnym (skrót ly od ang. *light year*), czyli odległości, którą światło pokonuje w czasie jednego roku: 1 ly » $9{,}46\times10^{12}$ km. Po przeliczeniu otrzymasz odpowiedź – książka ustawiona na Ziemi sięgnie w Kosmos na odległość ponad 6 300 lat świetlnych!
2. Na odległość 4,24 lat świetlnych. Wystarczy, aby dotrzeć do najbliższej gwiazdy – Proximy Centauri.
3. Objętość mola ziaren piasku to ok. 315 km^3, co wystarczy do zasypania powierzchni Polski ponadmetrową warstwą.
4. Objętość mola moli to ponad 2,8 mln km^3. Objętość wód Bałtyku stanowi niespełna 1 % tej wielkości.
5. Zmieści się, jeśli tylko owady będą leżeć jeden na drugim warstwami (i tych warstw będzie ponad 7 tysięcy). Całość pokryje kulę ziemską powłoką o grubości ponad 7 metrów. Wniosek z zadań 4 i 5 może być tylko jeden – dobrze, że na świecie nie ma mola moli!

powstały w wyniku przejścia ze skali tlenowej. Do liczenia atomów nie jest on jednak dobrym wzorcem – nie można uzyskać pozbawionych wad kryształów grafitu czy też diamentu. Rozwój elektroniki wymusił konieczność otrzymywania idealnych kryształów krzemu. Na podstawie rentgenograficznych badań kryształów tego pierwiastka uzyskano najdokładniejsze wartości liczby Avogadra.

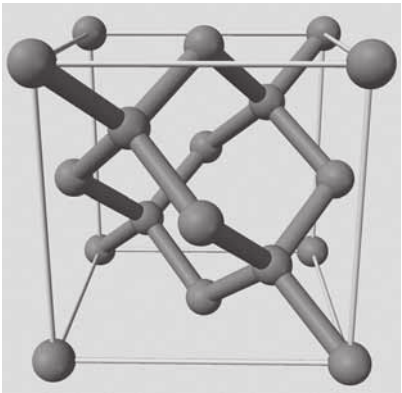
W roku 2003 powołano do życia międzynarodowy „Projekt Avogadro". Celem projektu było opracowanie wzorca jednostki masy na podstawie wartości liczby Avogadra. W rosyjskich wirówkach (wcześniej używanych do wzbogacania uranu) otrzymano partię krzemu zawierającego praktycznie tylko izotop Si-28. W Niemczech wyhodowano z niego idealny monokryształ krzemu. W Australii emerytowany optyk Achim Leistner wykonał dwie jednokilogramowe kule o średnicy 93,6 mm. Nierówności na powierzchni kul są rzędu nanometra, czyli wielkości kilku atomów. Precyzja, i to uzyskana przez ręczne szlifowanie, jest naprawdę godna podziwu, bo jeśli kule powiększono by do rozmiarów Ziemi, to największe pagórki wystawałyby niespełna 2,5 metra ponad średni poziom morza. W myśl założeń projektu, kilogram byłby masą określonej liczby atomów krzemu (ok. $2{,}15\cdot10^{25}$). Ostatecznie kilogram zdefiniowano na podstawie wartości stałej Plancka, ale wyznaczona wartość liczby Avogadra stała się podstawą nowej definicji mola. [9, 10]

Mol w szkole

Mol jest pojęciem sprawiającym sporo kłopotów w szkole. W nowej podstawie programowej dla szkoły podstawowej nie występuje ono wprost, choć uczeń „wykonuje obliczenia związane ze stechiometrią wzoru chemicznego i równania reakcji chemicznej" (Dział III. Reakcje chemiczne, punkt 7 [11]). W szkole średniej [12] uczeń w zakresie podstawowym i rozszerzonym stosuje pojęcie mola i liczby Avogadra, oblicza masy molowe związków chemicznych, wykonuje obliczenia stechiometryczne z użyciem pojęcia mola (Dział I. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna) oraz wykonuje obliczenia związane ze stężeniem molowym roztworu (Dział V. Roztwory). Zrozumienie pojęcia mola jest zatem kluczowe dla powodzenia nauki chemii.

Uczniowie przystępujący do zajęć wprowadzających pojęcie mola powinni już znać rząd rozmiarów atomów (ok. 10^{-8} cm) i ich mas (ok. 10^{-23}-10^{-22} g) oraz wyrażać masy atomów i cząsteczek w atomowych jednostkach masy. Zapisy w podręcznikach będą zapewne podawać jeszcze starą definicję mola. My jednak proponujemy potraktować mol zgodnie z nową definicją, czyli jako porcję materii zawierającą liczbę drobin równą liczbie Avogadra. Liczba ta jest tak dobrana, aby porcja substancji licząca tyle właśnie drobin (atomów, jonów, cząsteczek, itp.) miała masę wyrażoną w gramach równą masie atomowej lub cząsteczkowej wyrażonej w atomowych jednostkach masy. Innymi słowy, mol substancji waży tyle gramów, ile wynosi jego masa atomowa lub cząsteczkowa w unitach (daltonach). W molu dowolnej substancji jest tyle samo drobin, choć masy moli mogą być różne (zrozumienie tego faktu sprawia uczniom najwięcej trudności).

Celowość wprowadzenia pojęcia mola uświadamiamy uczniom poprzez oszacowanie liczby atomów w najmniejszych porcjach materii, które są jeszcze dostrzegalne nieuzbrojonym okiem. Mają one rozmiary rzędu 0,1 mm i masy rzędu milionowej części grama. Znając bezwzględne masy atomów, można oszacować liczbę drobin w nich zawartych na 10^{16}-10^{17}. Posługiwanie się tak wielkimi liczbami jest bardzo niewygodne, stąd konieczność wprowadzenia specjalnej jednostki wywodzącej się ze świata atomów (np. tuziny do tego się absolutnie nie nadają). Przy podaniu wielkości liczby Avogadra można przeprowadzić ćwiczenia w jej odczytywaniu (patrz: *Jak odczytać liczbę Avogadra?*). Prawdziwą przydatność mola



Rys. 5. Model komórki elementarnej krzemu (identyczną strukturę ma diament). Licencja: Wikimedia Commons

eprasa.pl 5ae00aaa89

Rys. 6. Achim Leistner z jedną z krzemowych kul. (autor: Martinvl, Wikimedia Commons)

pokażemy jednak podczas wykonywania obliczeń stechiometrycznych.

Każda okazja do popularyzowania chemii jest dobra, warto więc skorzystać z doświadczeń innych i zorganizować obchody Dnia Mola. Święto zapoczątkowali w latach 80-tych ubiegłego wieku nauczyciele chemii w USA. Ich celem była promocja nauczanego przedmiotu na wzór Dnia Liczby Pi przypadającego 14 marca. Obchody *The Mole Day* rozpoczynają się o 6:02 (rano lub po południu) 23 października (10/23; w amerykańskim zapisie daty najpierw podaje się miesiąc, a potem dzień). W Europie świętuje się zwykle 6 lutego (6.02) lub 2 czerwca (6/02) o 10:23. Termin nawiązuje oczywiście do wartości liczby Avogadra. [13]

Maskotką amerykańskiego Dnia Mola jest kret (*mole* to po angielsku m.in. kret oraz jednostka chemiczna), który jest także bohaterem chemicznych zagadek prezentowanych podczas święta. W ramce *Molowe łamigłówki* podajemy kilka zagadek, które można przedstawić uczniom [14]. Rozwiązanie zadań pozwoli na uświadomienie ogromu liczby Avogadra, a równocześnie niezwykle małych rozmiarów atomów. Dobrym pomysłem będzie zachęceniu uczniów do ułożenia podobnych zagadek.

mgr Iwona Orlińska
I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich
mgr Krzysztof Orliński
Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych nr 3 w Końskich

Literatura:

[1] Strona internetowa BIPM: https://www.bipm.org
[2] Strona internetowa GUM: https://www.gum.gov.pl/
[3] https://www.gum.gov.pl/pl/redefinicja-si/redefinicja-si/2334,Redefinicja-SI.html
[4] W.H. Brock: *Historia chemii*, przeł. J. Kuryłowicz, Prószyński i S-ka, Warszawa, 1999, s. 93-104.
[5] R. Sołoniewicz: *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986, s. 104-110.
[6] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 listopada 2006 r. w sprawie legalnych jednostek miar (Dz.U. z 2006 r. Nr 255, poz.1638).
[7] A. Dąbrowski: *Liczba Avogadro i jej eksperymentalne wyznaczenie*, wykład wygłoszony na Seminarium z Podstaw Fizyki w dniu 6 maja 2015 r., Instytut Fizyki PAN. Wykład dostępny online: https://www.youtube.com/watch?v=Mvv-hdcmisg
[8] Ł. Łada, Ł. Adamowski, E. Droste, L. Dobrzyński, *Modele atomu od Demokryta do Bohra*, rozdział 3.3, Narodowe Centrum Badań Jądrowych. Dostęp online: http://ncbj.edu.pl/modele-atomu-od-demokryta-do-bohra, https://www.bipm.org/en/bipm/mass/avogadro/
[9] https://en.wikipedia.org/wiki/Kilogram#Avogadro_project
[10] Załącznik nr 2 do Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej z dnia 14 lutego 2017 r. w sprawie podstawy programowej wychowania przedszkolnego oraz podstawy programowej kształcenia ogólnego dla szkoły podstawowej […] (Dz.U. z 2017 r., poz. 356), s. 145.
[11] Załącznik nr 1 do Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej z dnia 14 lutego 2017 r. w sprawie podstawy programowej kształcenia ogólnego dla liceum ogólnokształcącego, technikum oraz branżowej szkoły II stopnia (Dz.U. z 2018 r., poz. 467), s. 235-266.
[12] Strona internetowa The Mole Day: http://www.moleday.org/
[13] M. Rowicka: *Czy mol moli jest na świecie?*, „Kurier chemiczny" nr 1 (13), 1993, s. 27-28.7

Prenumerata 2019

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2019 I ROK SZKOLNY 2018/2019 ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

■ **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2019* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
■ **e-mailem: szewczyk24@gmail.com** ■ **telefonicznie:** 606 201 244 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Cena prenumeraty w 2019 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata-2019/

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

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

III. NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

eprasa.pl 5ae00aaa89

Poczta „Chemii w Szkole” – Stefan Siedlecki

Pytania nurtujące nauczyciela

Pytanie 1. Hydroliza wodorków o budowie jonowej

Ze względu na łatwość dyfuzji, wodór może wnikać między węzły sieci metalicznych tworząc tzw. wodorki metaliczne. Tego rodzaju wodorki tworzą metale bloku d. Wodorki litowców i berylowców to wodorki o budowie jonowej. Mają charakter soli z anionem H^- . Reagują z wodą wydzielając wodór . Są ciałami stałymi jonowych o sieciach krystalicznych.

Wodorki niemetali maja budowę kowalencyjną i kowalencyjną spolaryzowaną, i są przeważnie gazami

Wodorki jonowe reagują z wodą tworząc wodorotlenek i wodór:

$NaH + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2$ (taki zapis pojawił się w kluczu odpowiedzi na próbnej maturze chemii)

$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$ (taki zapis widnieje w podręczniku Adama Bielańskiego „Podstawy chemii nieorganicznej” część 2, wydanie VI)

Wszystko byłoby jasne, gdyby nie fakt, że anion wodorkowy w roztworze wodnym nie istnieje.

Pytanie: Który zapis jest poprawny?

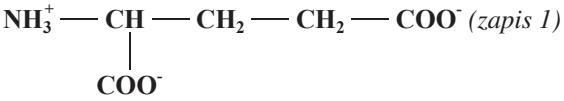
Odpowiedź: Nie wszystkie wodorki berylowców są typowymi związkami jonowymi, a jedynie wodorki wapnia, strontu i baru. Wodorek berylu jest związkiem kowalencyjnym i także w strukturze wodorku magnezu istotny jest udział wiązań kowalencyjnych.

Wodorki jonowe istotnie ulegają z wodą reakcji, w wyniku której jony wodorkowe H^- i jony wodorowe H^+ z wody synproporcjonują z wytworzeniem cząsteczkowego wodoru. Zapis równania tej reakcji w postaci: $H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$ nie jest nieprawidłowy, jeśli zrozumiemy go tak, że biorą w niej udział jony H^- uwolnione z fazy krystalicznej np. wodorku sodu NaH. Jony H^- niewątpliwie w kryształach wodorków jonowych istnieją, ponieważ elektroliza stopionego wodorku sodu prowadzi do wydzielania metalicznego sodu na katodzie i cząsteczkowego wodoru na anodzie – jako produktu utleniania H^- . Można schemat tej reakcji zrozumieć w ten sposób, że kryształ NaH pod wpływem wody dysocjuje na jony Na^+ i H^-, z których te ostatnie, uwolnione z sieci krystalicznej, szybko reagują z wodą. Można nawet uprościć zapis do postaci: $H^- + H^+ \rightarrow H_2$, szczególnie dobitnie ujawniający schemat synproporcjonowania, jeśli opatrzymy go komentarzem, iż w reakcji biorą udział aniony H^- pochodzące z sieci krystalicznej wodorku jonowego i kationy H^+ pochodzące z cząsteczek wody. Komentarz taki jest niezbędny, ponieważ dociekliwy uczeń może zapytać, dlaczego reakcji np. **tlenku** sodu z wodą nie zapisujemy w analogiczny sposób: $O^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$. Istotnie to rzadko spotykany zapis, ale uzasadniony, jeśli zauważymy, iż wyjaśnia on, dlaczego dobrze rozpuszczalne w wodzie tlenki jonowe muszą wytworzyć roztwory zasad: to wysokie powinowactwo jonów wodorowych do anionu tlenkowego powoduje, że jeśli sieć krystaliczna tlenku rozpada się na jony pod wpływem wody, to aniony tlenkowe muszą ulegać powyższej reakcji. Jedynie te tlenki metali, które są słabo rozpuszczalne w wodzie, a zatem nie uwalniają w istotnym stopniu jonów tlenkowych, zapobiegają ich reakcji z wodą i nie następuje alkalizacja roztworu.

Pytanie 2. Punkt izoelektryczny aminokwasów białkowych zawierających inną liczbę grup aminowych niż karboksylowych.

Co roku wydawnictwa i ośrodki specjalizujące się w przygotowywaniu próbnych matur z chemii uciekają do pytań coraz trudniejszych, nie zawsze mieszczących się w podstawie programowej z chemii, na które odpowiedzi są dyskusyjne, co wprowadza zamęt na lekcjach i w złym świetle stawia nas – nauczycieli – bo sami mamy problemy, czy odpowiedź w kluczu jest do końca prawdziwa. Taki problem stworzyło pytanie dotyczące poprawnego zapisu aminokwasów białkowych zasadowych lub kwasowych w punkcie izoelektrycznym np. kwasu glutaminowego w roztworze, którego pH wynosi 3,15

Odp. z klucza:

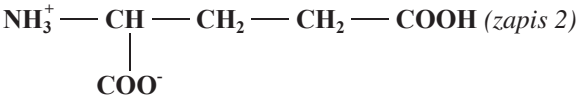


Pojawia się problem bo:

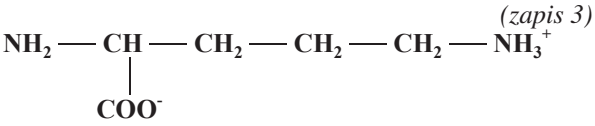
Przyglądając się zapisowi 1 widzimy, że wypadkowy ładunek tej drobiny nie wynosi zero, więc powinien przesuwać się pod działaniem pola elektrycznego w stronę anody.

Robert T. Morrison, Robert N. Boyd w „Chemii organicznej” podaje:

…. Stężenie jonów wodorowych w roztworze, w którym określony aminokwas nie ulega migracji pod wpływem pola elektrycznego, nosi nazwę punku izoelektrycznego danego aminokwasu… i podaje wzór kwasu glutaminowego jako



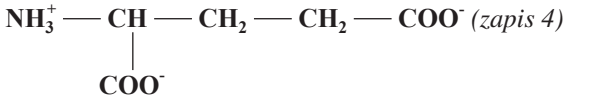
a lizyny jako

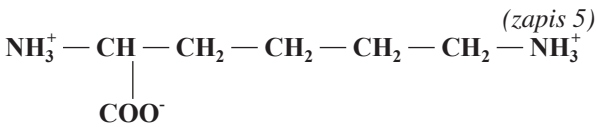


Obliczanie punktu izoelektrycznego jest czytelnie opisane w chemii organicznej **Johna McMurry’ego** na podstawie równania Hendersona- Hasselbalcha, z uwzględnieniem pK_aα-COOH, pK_aα-NH_3^+, pK_a łańcucha bocznego.

eprasa.pl 5ae00aaa89

Podane w tej publikacji wzory kwasu glutaminowego w pI przedstawia zapis 4 i lizyny zapis 5





Porównując wartości poszczególnych pK_a łatwo dostrzec różnice we właściwościach kwasowo-zasadowych poszczególnych grup funkcyjnych i stwierdzić , że są w różnym stopniu zdysocjowane. Zapisy 4 i 5 tego nie oddają i dla **ucznia** procesy dysocjacji obu grup karboksylowych , czy grup aminowych zachodzą w takim samym stopniu, tym samym drobiny 4 i 5 nie są elektrycznie obojętne.

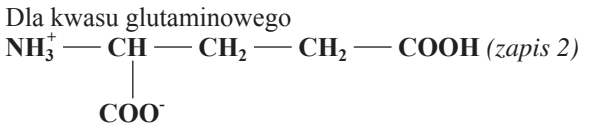
John Mc Murry podaje ….. istnieje punkt na skali pH, w którym mamy do czynienia z dokładnym zrównoważeniem formy anionowej i kationowej aminokwasu. Przy takim pH aminokwas występuje jako obojętny dipolarny jon obojnaczy.

Czy uznawać zapisy 2 i 4 oraz 3 i 5 za poprawne?

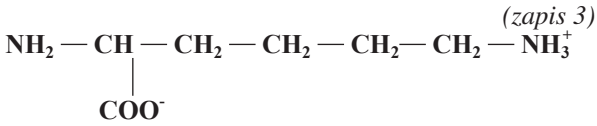
Odpowiedź:

Punkt izoelektryczny aminokwasu lub peptydu jest definiowany jako wartość pH, dla której ładunki dodatnie w cząsteczce są zrównoważone przez ładunki ujemne i cząsteczka nie posiada żadnego ładunku wypadkowego. Zgodnie z definicją punktu izoelektrycznego poprawne są tylko zapisy:

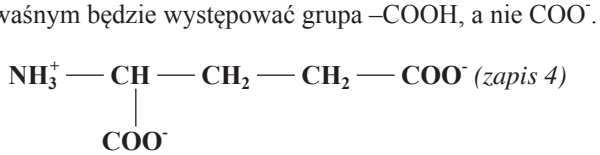
Dla kwasu glutaminowego

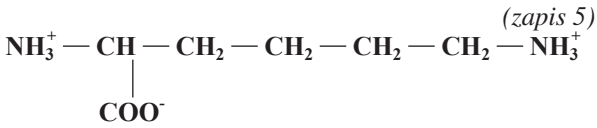


Dla lizyny



Zapisy 4 i 5 są błędne. W przypadku kwasu glutaminowego (4), jeżeli grupy karboksylowe są zjonizowane, czyli gdy **środowisko** jest zasadowe (nadmiar jonów OH^-), to nie może być jednocześnie w cząsteczce obecna grupa $-NH_3^+$**.** Podobnie, w przypadku lizyny (5), w środowisku kwaśnym będzie występować grupa –COOH, a nie COO^-.





Warto zwrócić uwagę na te błędne zapisy wydawcy lub autorom opracowania.

Pytanie 3. Reakcje chromu z kwasem solnym. Czy w warunkach tlenowych musi być zachowany stosunek molowy chromu do wodoru 1:1

Zarówno publikacje Krzysztofa M. Pazdro jak i „Podstawy chemii nieorganicznej" Adama Bielańskiego podają zapisy reakcji chromu w atmosferze beztlenowej

1) $Cr + 2\ HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2$

i w atmosferze tlenowej

2) $4\ Cr + 12HCl + O_2 \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O + 4H_2$

Równanie 2) jest wynikiem dodania do siebie równania 1) pomnożonego przez 4 i równania 3)

3) $4\ CrCl_2 + 4\ HCl + O_2 \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O$

Równanie 1) jak i 2) pokazują bezsprzecznie utlenianie chromu przez jony H^+ do kationów chromu Cr^{2+} , a jony Cr^{2+} zostają utlenione tlenem do jonów Cr^{3+}. Takie zapisy zachowują stosunek molowy chromu do wodoru 1:1

W „Repetytorium chemicznym" Małgorzaty Krzeczkowskiej, Joanny Loch, Aleksandra Mizery, Wydawnictwo Szkolne PWN 2010 widnieje zapis :

4) $2\ Cr + 6HCl + O_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 2H_2O + H_2$

i tu stosunek molowy chromu do wodoru wynosi 2:1, z czego wynika ,że część chromu jest utleniana przez jony H^+, a część przez tlen.

Nie zachowując stosunku molowego chromu do wodoru 1:1 można podawać różne zapisy tej samej reakcji zachowując bilans materiałowy np.

$6\ Cr + 18\ HCl + O_2 \rightarrow 6CrCl_3 + 2H_2O + 7\ H_2$

$8\ Cr + 24\ HCl + O_2 \rightarrow 8CrCl_3 + 2H_2O + 10\ H_2$

$6\ Cr + 18\ HCl + 2O_2 \rightarrow 6CrCl_3 + 4H_2O + 5\ H_2$

Ja młodzieży podaję zapisy 1, 2 i 3 i takich wymagam, ale co począć z zapisem 4, czy tymi przytoczonymi przeze mnie ?

Odpowiedź:

Należy pamiętać, że chrom w kontakcie z tzw. „kwasami utleniającymi" (czyli utleniającymi za pomocą redukującego się anionu reszty kwasowej), np. HNO_3, ulega pasywacji. Problemy z zapisem reakcji roztwarzania metalicznego w kwasach tzw. „nieutleniających" (utleniających, ale za pomocą redukującego się do wodoru kationu H^+), które nie wywołują pasywacji powierzchni, pokazują złożoność tego procesu. W najprostszej wersji przyjmuje się, że w *odtlenionych* roztworach kwasów chrom utlenia się najpierw do jonów Cr^{2+}, z wydzieleniem wodoru, tak jak opisuje to równanie (1). Jednak nawet jeśli roztwór nie zawiera rozpuszczonego tlenu, zachodzą kolejne procesy. Jon Cr^{2+} wchodzi bowiem w dwojakiego rodzaju reakcje z wodą: (a) kwasowo-zasadową, z utworzeniem hydroksokompleksu chromu(II): $Cr^{2+} + H_2O \rightarrow Cr(OH)^+ + H^+$, ze stałą równowagi p$K$ = – 5,30 oraz (b) redoks, z redukcją wody: $Cr^{2+} + H_2O \rightarrow Cr^{3+} + 1/2\ H_2 + OH^-$. Ponadto, jak wykazują badania, utlenianie Cr w odtlenionym roztworze kwasu siarkowego prowadzić może do jednoczesnego wytwo-

eprasa.pl 5ae00aaa89

rzenia dość trwałej mieszaniny soli, w której dominują kationy Cr^{2+}, ale są obecne także kationy Cr^{3+}. Obecność rozpuszczonego tlenu niewątpliwie spowoduje także utlenienie chromu(II) do chromu(III), równolegle z utlenianiem pewnej części Cr(II) przez wodę. Trudno przewidzieć względne udziały obu dróg w danych warunkach i oczywiście są to problemy zbyt zaawansowane, aby dyskutować je w szkołach. Zapis z „Repetytorium chemicznego" wynika zapewne z przyjęcia jednej anodowej i dwóch katodowych reakcji połówkowych, w którym 6 moli elektronów odbieranych jest z 1 mola Cr przez 2 mole jonów wodorowych (pobierające 2 mole elektronów) i 1 mol tlenu cząsteczkowego (pobierający 4 mole elektronów). Na poziomie *molekularnym* jeden atom chromu odda elektrony dwóm protonom i jednej (a nie połowie) cząsteczce tlenu, a więc zapis sumarycznej reakcji: $2\,Cr + 6HCl + O_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 2H_2O + H_2$ wydaje się najlepiej uzasadniony od stromy mikroskopowego mechanizmu tego procesu. Nie ulega też wątpliwości, że chrom metaliczny reaguje nie tylko z jonami H^+ w roztworach kwasów, ale także bezpośrednio z tlenem atmosferycznym, tworząc pasywną warstwę uwodnionego tlenku chromu(III), nie można więc wykluczyć jednoczesnego udziału jonów H^+ i rozpuszczonego w roztworze tlenu w utlenianiu Cr do Cr(III). W konkluzji oba schematy roztwarzania Cr do Cr^{3+}:

$$4\,Cr + 12HCl + O_2 \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O + 4H_2$$

$$2\,Cr + 6HCl + O_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 2H_2O + H_2$$

wydają się realistyczne, ale tylko jako jedne z zapewne wielu możliwych dróg reakcji.

Niecelowe jednak wydaje się zestawianie schematów reakcji roztwarzania chromu o różnych założonych proporcjach Cr/H_2, co prawda poprawnych stechiometrycznie, ale będących operacjami bardziej formalnymi niż mającymi potwierdzenie w przebiegu reakcji w danych warunkach, gdy różne procesy utleniania Cr(II) do Cr(III) mogą przebiegać w różnym stopniu, trudnym do przewidzenia.

Ponadto pojęcie „atmosfery tlenowej" w odniesieniu do roztworu wodnego budzi pewne zastrzeżenie jako nieścisłe – lepiej określić odpowiadającą temu pojęciu sytuację jako roztwarzanie chromu w roztworze zawierającym rozpuszczony tlen atmosferyczny (w stopniu zależnym od temperatury i ciśnienia cząstkowego tlenu w powietrzu).

Jaki z tego wynika wniosek dla realizacji problemu rozpuszczania Cr w kwasach „nieutleniających" **w warunkach szkolnych**? Naszym zdaniem należy to zagadnienie przedstawić w sposób możliwie uproszczony. Chrom metaliczny jest najpierw utleniany jonami wodorowymi do kationów Cr^{2+}, które ulegają dalszemu utlenianiu do Cr^{3+} tlenem rozpuszczonym w roztworze. Są to najprawdopodobniej zasadnicze reakcje zachodzące w takim układzie. W tej interpretacji obie formy chromu: Cr i Cr^{2+} mają także jednoznacznie zdefiniowane utleniacze.

Pytanie 4. Co z próbą Trommera dla kwasu metanowego po artykule w „Chemii w Szkole"?

W „Chemii w Szkole" Nr1 styczeń/luty 2018 ukazał się artykuł Damiana Mickiewicza „Próba Trommera – fakty i mity", w którym czytamy m.in. iż kwas mrówkowy nie ulega próbie Trommera. Jednak w wydaniu „Chemii w szkole" Nr 1 styczeń/ luty 2016 str.32 w odpowiedzi do pytania 9 czytamy ……***w pierwszym etapie powstaje kwas metanowy, który w etapie drugim utleniany jest do CO_2 ……, …… jest stosunkowo łatwe utlenianie kwasu mrówkowego , wynikające z istnienia grupy aldehydowej w jego cząsteczce.***

Co robić z tym faktem, aby, jak to pisał mgr inż. Damian Mickiewicz, Carl August Trommer nie obracał się w grobie?

Odpowiedź: Między artykułem Damiana Mickiewicza „Próba Trommera – fakty i mity" a odpowiedzią na pytanie 9, zamieszczoną w numerze 1-2/2016 „Chemii w Szkole" nie ma sprzeczności, ponieważ odpowiedź dotyczyła reakcji z odczynnikiem Tollensa, a nie próby Trommera. Kwas mrówkowy (metanowy) stosunkowo łatwo ulega utlenianiu w porównaniu z innymi kwasami karboksylowymi. Inne kwasy karboksylowe nie reagują z odczynnikiem Tollensa. Nie oznacza to jednak, że ulega on utlenianiu tak samo łatwo jak aldehydy.

Autorzy odpowiedzi:
prof. dr hab. Marek Orlik, dr Ewa Witkowska, dr Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- o liczbie Avogadra i innych wielkich liczbach
- chemia sera
- zadania maturalne
- zadania z krajowej i międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

eprasa.pl 5ae00aaa89

Dendryty miedzi
Prawie jak żywe

Marek Ples

Nauki przyrodnicze, jak zresztą ich nazwa wskazuje, istnieją w nierozerwalnym związku z otaczającym nas światem. Niestety często się o tym zapomina, także w nauczaniu. Poza innymi przyczynami – czasem jedynie lenistwem niektórych dydaktyków – istnieje tutaj pewna przyczyna obiektywna. Otóż specjalizacja i zaawansowanie w ramach nauk przyrodniczych zwiększyły się do tego stopnia, że wiele zjawisk jest całkowicie niezrozumiałych dla odbiorcy niezaznajomionego z tematem. Dlatego problemy, z którymi spotykają się naukowcy mogą się wydawać ogółowi społeczeństwa całkowicie oderwane od rzeczywistości. Jedną z ról nauczyciela czy wykładowcy powinno być więc ukazanie w przystępny sposób świata i rządzących nim praw (opisywanych przez naukę) jako całości, ponieważ nawet zdawałoby się odległe od siebie zjawiska ujawniają często bardzo interesujące związki. Jednym z fenomenów, których przybliżenie może być przydatne w tym celu jest tzw. samoorganizacja.

Samoorganizację można określić jako duży zbiór zjawisk, w których elementy układu złożonego ulegają spontanicznemu uporządkowaniu. Obserwuje się wtedy powstawanie zorganizowanych struktur przestrzennych lub korelacji czasowych na skutek oddziaływań zachodzących pomiędzy elementami układu, a także między układem i jego otoczeniem. Jednym z przejawów samoorganizacji jest istnienie tzw. chemicznych reakcji oscylacyjnych [1]. Możemy tu wymienić choćby reakcję Biełousowa-Żabotyńskiego, Briggsa-Rauchsera, czy bardziej klasycznie

Fot. 1 – Kryształy metalicznego srebra

powstawanie tzw. pierścieni Lieseganga [2].

O samoorganizacji w aspekcie wzrostu pięknych dendrytycznych kryształów srebra Ag (Fot. 1) pisałem w jednym z dawniejszych numerów Chemii w Szkole [3]. Omówiłem tam dokładny mechanizm tego zjawiska, który jest (poza wykorzystanym metalem) właściwie identyczny w tym przypadku. Dlatego po dokładniejsze informacje w tym zakresie odsyłam do wspomnianego tekstu – tutaj zostanie umówiony jedynie proces elektrochemiczny odpowiedzialny za wydzielenie metalu z roztworu.

Rozumiem, że koszt związków srebra bywa dosyć duży, a poza tym niektóre z nich (jak właśnie wykorzystany we wspomnianym doświadczeniu azotan(V) srebra $AgNO_3$) mogą być postrzegane jako kłopotliwe z racji np. barwienia skóry nieostrożnego eksperymentatora na czarno. Plamy takie powstają z rozdrobnionego metalicznego srebra i trudno je usunąć.

Chcąc wyjść naprzeciw Szanownemu Czytelnikowi chciałbym w niniejszym artykule – który powinien być traktowany jako swego rodzaju dodatek – przedstawić podobne doświadczenie. Tym razem wyhodujemy jednak kryształy miedzi Cu, wykorzystując tanie i łatwo dostępne substancje.

Doświadczenie

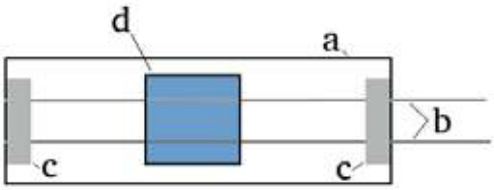
W celu hodowli kryształów metalicznej miedzi potrzebujemy odpowiedniego źródła jonów miedzi(II) Cu^{2+}. Dobrym rozwiązaniem jest użycie siarczanu(VI) miedzi(II) $CuSO_4$, występującego najczęściej jako pentahydrat formujący piękne, niebieskie kryształy (Fot. 2). Sól nie jest silnie toksyczna, ale trzeba unikać bezpośredniego jej kontaktu z naszym ciałem.

Musimy sporządzić roztwór soli miedzi w wodzie. W przypadku wspomnianego siarczanu wystarczy w kilkudziesięciu centymetrach sześciennych wody destylowanej rozpuścić kilka niewielkich kryształków. Stężenie roztworu nie powinno być zbyt duże – musi on pozostać bezbarwny lub ewentualnie wykazywać ledwie uchwytne niebieskie zabarwienie.

Teraz musimy przygotować prosty przyrząd, którego schemat przedstawia Rys. 1. Na mikroskopowym szkiełku podstawowym a zostały umieszczone równolegle dwa cienkie przewodniki miedziane b, których średnica wynosi około 0,4mm. Są one umocowane do szkiełka

Fot. 2 – Kryształy siarczanu(VI) miedzi(II)

eprasa.pl 5ae00aaa89



Rys. 1 – Schemat układu elektrolitycznego; opis w tekście

za pomocą pasków taśmy elektroizolacyjnej c (można wykorzystać też biurową taśmę klejącą). Na przewodnikach jest umieszczone szkiełko nakrywkowe d.

Pod szkiełko wprowadzamy kilka kropli roztworu soli miedzi, tak by przewodniki miedziane były w nim zanurzone. Pomagają w tym zjawiska kapilarne. Ważne jest, aby pod szkiełkiem nie zamknąć pęcherzyków powietrza.

Następnie do przewodników podłączamy źródło stałego prądu elektrycznego o napięciu kilkunastu woltów, nie większego, ponieważ nie chcemy ryzykować możliwości porażenia! Wzrost struktur najlepiej śledzić przez szkło powiększające. Z racji specyficznej budowy układu doświadczalnego całe szkiełko można umieścić też w zaciskach stolika mikroskopu i za jego pomocą prowadzić obserwacje. Kryształy rozpoczynają swój wzrost od przewodnika połączonego z ujemnym biegunem źródła zasilania i kierują się do przeciwnej elektrody. Prąd należy wyłączyć zanim kryształy dotrą do elektrody dodatniej, ponieważ może to spowodować zwarcie. Przy wspomnianym napięciu wzrost struktur jest bardzo szybki i doskonale widoczny gołym okiem. Już po kilkunastu – kilkudziesięciu sekundach możemy podziwiać piękne struktury zbudowane z metalicznej miedzi o czym świadczy dobitnie ich czerwonawy kolor (Fot. 3). Uzyskane struktury do złudzenia przypominają rośliny: paprocie, trawy czy nawet drzewa. Ich pseudoorganiczna forma sprawia niesamowite wrażenie, szczególnie jeśli uwzględnimy w jak prosty sposób je uzyskaliśmy.

Fot. 3 – Miedziane struktury

Modyfikacja warunków doświadczenia pozwala na uzyskanie odmiennych rezultatów. Jeśli zastosujemy niższe napięcie, to wzrost struktur będzie zdecydowanie wolniejszy, ale będą one też bardziej rozgałęzione. Fotografia 4 przedstawia efekt uzyskany przy napięciu 4V, zastosowano też cieńsze przewodniki.

Powstałe w ten sposób kryształy metalu można traktować z pewnym przybliżeniem jako struktury fraktalne – wykazują one np. samopodobieństwo. Objawia się to tym, że obierając niewielki fragment obiektu i powiększając go uzyskujemy obraz podobny do całości [4]. Łatwo to zauważyć porównując widok spod mikroskopu (Fot. 5) z poprzednim zdjęciem. Zwraca uwagę też wielka subtelność, a według mnie także swoiste piękno wyhodowanych dendrytów.

Przy obserwacjach trzeba pamiętać, że każdy mniej delikatny ruch czy wstrząs może uszkodzić hodowane struktury. Po doświadczeniu układ elektrolityczny należy umyć w wodzie destylowanej, pozostałości wytrąconej miedzi usunąć papierowym ręcznikiem i całość wysuszyć.

Wyjaśnienie

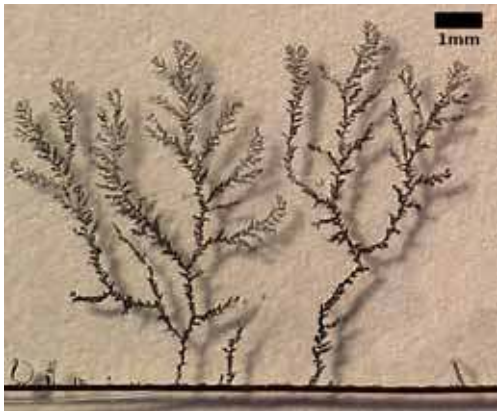
Podczas przepływu prądu elektrycznego przez roztwór na katodzie (elektrodzie ujemnej) dochodzi do redukcji obecnych w roztworze kationów miedzi(II) Cu^{2+} dzięki ciągłemu dopływowi elektronów:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu\downarrow$$

Na elektrodzie dodatniej, czyli anodzie materiał elektrodowy jest utleniany:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Stężenie jonów miedziowych w roztworze pozostaje na stałym poziomie – miedź z anody ulega roztworzeniu w roztworze, natomiast na katodzie zostaje wydzielona z roztworu.



Fot.4 – Miedziane struktury powstałe przy niższym napięciu elektrycznym

Fot. 5 – Dendryty miedzi pod mikroskopem

Wydzielona metaliczna miedź formuje obserwowane struktury. Za ich fantazyjny kształt odpowiada między innymi zjawisko agregacji ograniczonej dyfuzją.

mgr Marek Ples
Zakład Ichtiobiologii i Gospodarki Rybackiej,
Polska Akademia Nauk
marek.ples@o2.pl
www.weirdscience.eu

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

[1] Orlik M., *Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
[2] Ples M., *Porządek z chaosu. O samoorganizacji i pierścieniach Lieseganga*, Chemia w Szkole, 1 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 15-19
[3] Ples M., *Metaliczne rośliny. Krystaliczne dendryty srebra*, Chemia w Szkole, 3 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-10
[4] Kudrewicz J., *Fraktale i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996

eprasa.pl 5ae00aaa89

Światło i barwa

Tionina jako barwnik fotochromowy

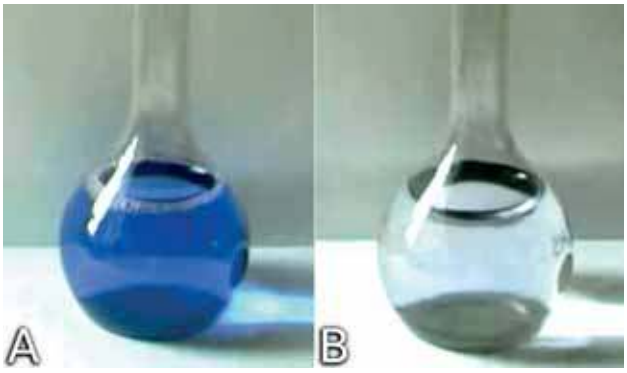
Marek Ples

W ostatnich dekadach zawrotną karierę zrobiły tzw. materiały inteligentne. Łączą one własności czujnika i układu wykonawczego, reagują więc zmianą swoich właściwości w odpowiedzi na jakiś bodziec. Są wykorzystywane w wielu dziedzinach, poczynając od chirurgii, przez przemysł maszynowy i produkcję nowoczesnej odzieży, aż po astronautykę.

Chociaż istnienie wielu inteligentnych materiałów jest wynikiem złożonych procesów produkcyjnych, to niektóre z nich są na tyle nieskomplikowane – a przy tym ciekawe – że możemy pokusić się o ich otrzymanie w warunkach naszego laboratorium. Jednym z przykładów jest płyn zmieniający barwę w odpowiedzi na bodźce mechaniczne: po wstrząśnięciu niebieski (Fot. 1A), a pozostawiony w spoczynku bezbarwny (Fot. 1B) [1]. Istotną rolę w tym przypadku pełni pewien syntetyczny barwnik: błękit metylenowy $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Inną klasą wspomnianych materiałów są substancje fotochromowe. Fotochromizm to zjawisko polegające na odwracalnej zmianie barwy związku chemicznego – lub bardziej skomplikowanego materiału – pod wpływem oświetlenia promieniowaniem elektromagnetycznym o odpowiedniej energii.

Fotochromizm wykorzystuje się np. przy produkcji nowoczesnych szkieł okularowych, samoczynnie zmieniających barwę: ciemnych w warunkach silnego nasłonecznienia, zaś przejrzystych w innych. W dzisiejszych czasach technika ich produkcji oparta jest najczęściej na odpowiednich sztucznych polimerach, których produkcja przekracza niestety najczęściej możliwości amatorskiej lub szkolnej pracowni chemicznej.



Fot. 1 – Roztwór błękitu metylenowego i glukozy w środowisku alkalicznym; A – po wstrząśnięciu, B – pozostawiony w spokoju

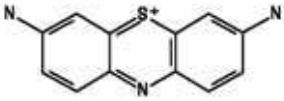
Jak zwykle sprawa nie jest jednak beznadziejna. Istnieje możliwość zapoznania się ze zjawiskiem fotochromizmu przy zastosowaniu prostszych sposobów. Jednym z nich jest wykorzystanie tioniny.

Doświadczenie

Przygotowanie doświadczenia jest na tyle nieskomplikowane, że nie powinno nastręczyć poważniejszych trudności. Musimy jednak zgromadzić potrzebne substancje:

- tionina $C_{12}H_{10}N_3S^+$,
- sól Mohra $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$,
- kwas siarkowy H_2SO_4.

Tionina nazywana też fioletem Lautha jest syntetycznym barwnikiem zbliżonym strukturalnie do wspomnianego uprzednio błękitu metylenowego. Wzór strukturalny kationu tioninowego przedstawia Rys. 1.



Rys. 1 – Wzór strukturalny tioniny

Tioninę wykorzystuje się najczęściej w postaci chlorku lub octanu. Tak czy inaczej, w warunkach normalnych substancja ta ma postać ciemnogranatowego, prawie czarnego proszku (Fot. 2).

Omawiany związek z racji swoich właściwości jest dosyć powszechnie wykorzystywany do barwień biologicznych, np. w preparatyce mikroskopowej [2]. Bywa też stosowana jako odtrutka po ekspozycji na duże dawki metali ciężkich [3].

Sól Mohra jest podwójną solą kwasu siarkowego(VI), żelaza(II) i amoniaku. Zwykle występuje w postaci heksahydratu $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ tworzącego bladozielone kryształy o dużej rozpuszczalności w wodzie (Fot. 3).

Sól Mohra ma pełnić w doświadczeniu rolę donora jonów żelaza(II) Fe^{2+}. Wydawałoby się więc, że można ją zastąpić dowolną solą żelaza(II). Nie jest to niestety takie łatwe, ponieważ wspomniane jony są – szczególnie w roztworze – bardzo niestabilne i z łatwością ulegają utlenieniu do jonów żelaza(III) Fe^{3+}. Sól Mohra, zarówno w postaci hydratu, jak i roztworu, jest jednak stosun-

Fot. 2 – Tionina

Fot. 3 – Sól Mohra

eprasa.pl 5ae00aaa89

kowo odporna na utlenianie. Powodem może być niekorzystny dla tego procesu odczyn roztworu, zapewniany przez hydrolizę jonów amonowych. Nawet jednak w tym przypadku roztwory soli powinny być przygotowywane w miarę możliwości na bieżąco. Substancja ta nie jest silnie toksyczna, ale posiada działanie drażniące – należy unikać jej kontaktu z powierzchnią naszego ciała.

Kwas siarkowy(VI) jest silnie żrący i należy nim posługiwać się z bardzo dużą ostrożnością.

Mimo, że w prezentowanym doświadczeniu nie operuje się dużymi ilościami niebezpiecznych substancji, to należy zachować daleko idącą ostrożność i stosować – jak zawsze przy pracy – odpowiednie środki ochrony osobistej.

Od tej chwili wszystkie czynności (poza wskazanymi) trzeba wykonywać przy niezbyt silnym świetle.

Przystępując do wykonania doświadczenia należy przygotować roztwór barwnika. Nie jest tu konieczna jakaś szczególna precyzja; wystarczy w niewielkiej ilości wody destylowanej rozpuścić tyle tioniny, by uzyskać ciemnogranatowy roztwór (Fot. 4).

Następnie musimy przygotować (najlepiej na świeżo) roztwór 2,5 g soli Mohra w 50cm^3 wody destylowanej delikatnie zakwaszonej kwasem siarkowym(VI). Roztwór taki jest całkowicie bezbarwny (Fot. 5) [4].

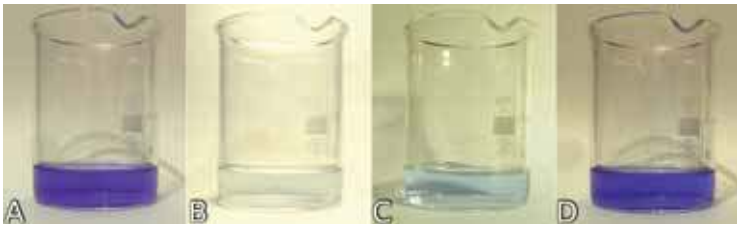
Fot. 4 – Roztwór barwnika

Fot. 5 – Zakwaszony roztwór soli żelaza(II)

Fot. 6 – Gotowy roztwór roboczy

Potem do roztworu soli żelaza trzeba dodać taką ilość roztworu barwnika, by otrzymać niebieską, ale w dalszym ciągu przejrzystą ciecz (Fot. 6). Uzyskanie dobrego rezultatu może wymagać dobrania stężenia barwnika.

Gotowy niebieski roztwór (Fot. 7A) trzeba wystawić na działanie silnego światła widzialnego. Może być to żarówka żarowa, kompaktowa lub ledowa o dosyć dużej mocy. Po oświetleniu obserwuje się wtedy szybkie (kilka-kilkadziesiąt sekund) całkowite odbarwienie roztworu (Fot. 7B). Po usunięciu źródła światła prawie natychmiast roztwór zaczyna się ponownie zabarwiać (Fot. 7C), by po kilkudziesięciu sekundach powrócić do równie intensywnego co na początku koloru niebieskiego (Fot. 7D).



Fot. 7 – Zaobserwowane zmiany; A – roztwór w stanie wyjściowym, B – roztwór oświetlony lampą, C – roztwór tuż po wyłączeniu lampy, D – roztwór po upływie 60s

Przedstawioną sekwencję zmian barwy można powtarzać wielokrotnie włączając i wyłączając oświetlenie. Skalując odpowiednio doświadczenie można je prezentować nawet przed dużym audytorium.

Wyjaśnienie

Fotochromizm opisanego roztworu jest spowodowany zachodzeniem interesującego procesu redoks. Jony żelaza(II) Fe^{2+} z łatwością ulegają utlenieniu do żelaza(III) Fe^{3+}, co czyni je także dosyć wydajnymi reduktorami. Utlenianie kosztem tlenu obecnego w roztworze jest jednak utrudnione ze względu na jego stosunkowo małą dostępność, zarówno z racji stosunkowo niewielkiej koncentracji, jak i pH środowiska reakcyjnego. Po wzbudzeniu światłem jony Fe^{2+} zaczynają się jednak utleniać do Fe^{3+} kosztem cząsteczek barwnika, który tym samym zostaje zredukowany do bezbarwnego związku, czyli tzw. leukozasady. Obserwujemy to oczywiście jako odbarwienie się roztworu. W warunkach słabego oświetlenia bardziej korzystny termodynamicznie jest proces odwrotny, w wyniku czego leukotionina zostaje na powrót utleniona do formy barwnej. Odwracalność procesu nie jest jednak całkowita, ponieważ pula żelaza na drugim stopniu utleniania maleje w każdym cyklu zmiany barwy. Przy koncentracji wynikającej z podanych proporcji przygotowania roztworów zmiany barwne można jednak obserwować wystarczająco wiele razy – przynajmniej na potrzeby lekcji lub pokazów.

mgr Marek Ples
Zakład Ichtiobiologii i Gospodarki Rybackiej,
Polska Akademia Nauk
marek.ples@o2.pl
www.weirdscience.eu

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

[1] Ples M., *Wrażliwe ciecze – odwracalne reakcje redoks z udziałem barwników*, Chemia w Szkole, 1 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 27-28
[2] *Thionin*, w serwisie: http://stainsfile.info, dostępne online: http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/52000.htm [dostęp: 5.01.2018]
[3] Seńczuk W., *Toksykologia. Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmaceutów*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002
[4] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997

eprasa.pl 5ae00aaa89

„Niech każdy z nas, jak jedwabnik, tka swój kokon i nie żąda wyjaśnień, po co i na co. Jeżeli robota nasza będzie dobra, to powiemy sobie, żeśmy się nie gorzej od jedwabników zachowali. Reszta zaś nie od nas zależy."

Maria Skłodowska-Curie

Pod wpływem tragicznego wydarzenia w koszalińskim escape roomie prezentujemy opracowanie podkreślające bezpieczeństwo pracy uczniów, którzy nie są nigdzie zamykani.

Chemiczny escape room

Magdalena Ankiewicz-Kopicka

Escape room (pokój zagadek) jest zabawą przeniesioną z gier on-line do świata rzeczywistego. W wielu miastach Polski z powodzeniem funkcjonują komercyjne pokoje zagadek. Ich idea jest bardzo prosta, grupa uczestników zostaje zamknięta w pomieszczeniu i rozwiązując zagadki, szukając ukrytych poleceń i wskazówek, w efekcie znajduje klucz lub hasło, które pozwala wydostać się na zewnątrz.

Popularność tej zabawy skłania do zastosowania *Escape roomu* w szkole. Pokój zagadek może być dobrym sposobem na powtórzenie zrealizowanego materiału nauczania w inny sposób. Zabawa mobilizuje do aktywnego udziału, wzbudza motywację wewnętrzną. Jest również okazją do kształcenia wszystkich kompetencji kluczowych, zgodnie z zaleceniami Parlamentu Europejskiego. Dodatkowym atutem, z jednej strony, może być wprowadzenie elementów języka angielskiego, co szczególnie w klasach biologiczno – chemicznych stanowi przygotowanie do korzystania z fachowej literatury chemicznej w języku angielskim w kolejnych etapach edukacji. Z drugiej strony wprowadzenie tekstów w języku angielskim ma za zadanie zapewnienie uczniom bezpieczeństwa w sali lekcyjnej poprzez umieszczenie w fabule gry nauczyciela języka angielskiego jako tubylca.

W przedstawionym poniżej przykładzie chemicznego *Escape roomu* uczniowie muszą rozwiązać serię zagadek oraz wykonać zadania, które nie tylko odwołują się do wiedzy z zakresu chemii, ale również wymagają spostrzegawczości, logicznego myślenia, sprawnego kojarzenia faktów i współpracy, a także kształcą kompetencje językowe. Wszystko to przebiega w bezpiecznych warunkach pod czujnym okiem nauczyciela, uczniowie nie są zamykani w żadnym pomieszczeniu, a z idei *Escape roomu* pozostaje zabawa polegająca na poszukiwaniu końcowego klucza.

CHEMICZNY ESCAPE ROOM
w X Liceum Ogólnokształcącym w Gdyni

MATERIAŁY:
Potrzebne:
- kilka butelek – w jednej list, w drugiej – fragmenty z notesu, w trzeciej – flaga angielska,
- list,
- plansza (zawsze $\Delta H < 0$, w języku angielskim),
- trzy segregatory (oznaczone – zero, mniej niż zero i więcej niż zero),
- wkłady do segregatora,
- aparat fotograficzny,
- fotografia (dwa fragmenty),
- latarka UV,
- pisak do niewidocznego napisu,
- notatnik z wyrwanymi kartkami,
- walizka z kłódką lub zamykana na szyfr,
- kubek, termos, czajnik,
- tiosiarczan sodu – woda 1/5,
- woda,
- instrukcja,
- termometr z sondą,
- taśma odgradzająca to, co nie bierze udziału w zabawie,
- encyklopedia,
- okulary ochronne,
- notesy,
- kartki z notesu – fragmenty w śmietniku,
- telefon z dostępem do internetu,
- probówka, łapa do probówek, zlewka, szalka Petriego, łyżeczka, termometr z sondą pomiarową, palnik, zapałki.

Cele:
Uczeń:
- stosuje pojęcia: egzoenergetyczny, endoenergetyczny do opisu efektów energetycznych przemian;
- interpretuje zapis $\Delta H < 0$ i $\Delta H > 0$ do określenia efektu energetycznego reakcji;

eprasa.pl 5ae00aaa89

- wyszukuje informacje z dostępnych źródeł;
- obserwuje przebieg doświadczeń;
- wnioskuje na podstawie dokonanych obserwacji;
- selekcjonuje i porządkuje informacje;
- planuje określone rodzaje doświadczeń chemicznych i fizycznych;
- rozwija zainteresowania;
- jest świadomy swoich mocnych stron i przekonany o większej efektywności i kreatywności jednostki podczas pracy zespołowej.

Wstęp:

Młodzież wchodząc do sali lekcyjnej w jednej z pozostawionych tam butelek znajduje list:

LIST

Jesteście rozbitkami na wyspie Mrozolandia zamieszkanej przez jedną osobę innej nacji, która ocalała dzięki temu, że ma odpowiednie odczynniki. Jest bardzo zimno, zatem, aby opuścić wyspę, musicie stworzyć ogrzewacz, który pozwoli Wam przetrwać i uzyskać możliwość ewakuacji. Odczynniki możecie otrzymać podając ich nazwy tubylcowi.*

* „Tubylec" jest osobą, która czuwa nad uczniami w trakcie wykonywania doświadczeń.

W sali na ścianie powieszona została duża plansza z napisem (lub kilka plansz):

always ΔH< 0

(napis sugeruje uczniom, które reakcje powinny być dla nich ważne – tylko procesy egzoenergetyczne).

W pomieszczeniu dodatkowo znajdują się trzy segregatory – jeden z nich oznaczony jako mniej niż zero (lub *less than zero*). W tym segregatorze w koszulkach umieszczone zostały różne informacje – np. układ okresowy pierwiastków, tablica elektroujemności, tabele, wykresy itp. W jednej z koszulek uczniowie mogą zauważyć zestawienie reakcji wraz z podanymi ich entalpiami. Tylko jeden z zapisanych procesów jest procesem egzoenergetycznym – jest to reakcja tworzenia wody. W ten sposób uczniowie poznają nazwę pierwszej substancji, która będzie potrzebna do stworzenia „ogrzewacza".

Tabela (fragment) :

$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{(g)}$ $\Delta H = 180$ kJ

$N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ $\Delta H = 68$ kJ

$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O_{(c)}$ $\Delta H = -572$ kJ

Między dokumentami zawartymi w segregatorze znajduje się również fragment fotografii (drugi fragment umieszczony został w koszu na śmieci), która zawiera napis widoczny po podświetleniu latarką UV *utrwalacz fotograficzny* i cyfry *777*. Nazwę kolejnego odczynnika młodzież odgaduje korzystając z dostępnej w sali encyklopedii chemicznej (trzy siódemki oznaczają numer strony,

Zdj. Sala lekcyjna – taśmami odgrodzone miejsca, które nie biorą udziału w zabawie.

na której znajduje się charakterystyka popularnego utrwalacza – tiosiarczanu sodu).

W pomieszczeniu uczniowie mogą odnaleźć także notesik zatytułowany – *Pamiętnik naukowca* z wydartymi fragmentami kartek (wydarte części umieszczone zostały w segregatorze i w stojącym kubku).

W notesiku zawarte są notatki dotyczące doświadczeń

Doświadczenie 1

……. + ……

→……. + ……+ ……..

Doświadczenie 2

…… + **?** …… → ……. + ……..

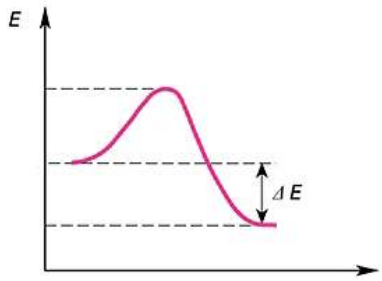
Obok na stole laboratoryjnym znajdują się odczynniki: kwas etanowy, magnez, soda oczyszczona.

Młodzież musi pamiętać, iż interesującymi ją reakcjami są procesy egzoenergetyczne – uczniowie zapisują równanie tej reakcji, która jest egzoenergetyczna i w ten sposób uzyskują cyfrę kodu – otwierającego kłódkę walizki, która oznaczona została jako znak zapytania. (2)

Uczniowie wykonują odpowiednie doświadczenia w układach otwartych, dlatego też kolejna cyfra ukryta jest pod kubkiem, który symbolizuje układ otwarty. (8)

Ostatnia cyfra, która pozwoli na otwarcie walizki zapisana jest przy narysowanym w notesie wykresie przedstawiającym przebieg procesu egzoenergetycznego. Zadaniem uczniów jest ustalenie, który z narysowanych w notesie wykresów przedstawia proces egzoenergetyczny.

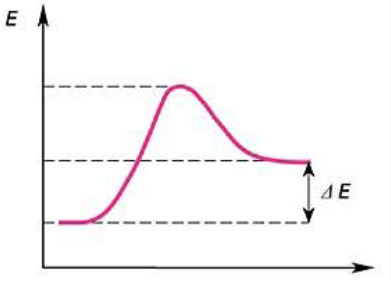
9.



eprasa.pl 5ae00aaa89

czy

7.



Po wykonaniu wszystkich zadań uczniowie mogą już poprosić „tubylca" w odpowiednim języku (język angielski – sugerują to zapis na ścianie i segregatorze, oraz flaga angielska umieszczona w jednej z butelek), o odpowiednie odczynniki (woda i tiosiarczan sodu) oraz otworzyć walizkę.

W walizce znajduje się instrukcja (niezawierająca nazw odczynników, tak aby młodzież była zmuszona do realizacji wszystkich zaplanowanych w escape roomie działań) wykonania doświadczenia oraz zamalowania kodu QR. W pomieszczeniu dostępny jest również termometr z sondą.

Młodzież przeprowadza doświadczenie zgodnie z zamieszczoną poniżej instrukcją i wypełnia kartę obserwacji:

Instruction

Apply a photo fixer to the test tube at the width of the thumb.

Warm the contents of the tube until the whole is melted (bring to a gentle boil).

Place the tube with liquid content in a beaker of solvent. Wait until the liquid has cooled to room temperature.

Put a few sodium thiosulfate crystals on the Petri dish.

Fill the entire melted contents of the test tube onto a crystal tray.

Insert the thermometer probe into the pan.

Observe the behavior of the pan's contents and thermometer indication.

OGRZEWACZ – HEATER

Instrukcja

Do probówki na szerokość kciuka wsypcie utrwalacz fotograficzny.

Ogrzewajcie zawartość probówki aż do stopienia całości (doprowadźcie do delikatnego wrzenia).

Probówkę z ciekłą zawartością wstawcie do zlewki z rozpuszczalnikiem, odczekajcie do ochłodzenia cieczy do temperatury pokojowej.

Na szalkę Petriego wsypcie kilka kryształków utrwalacza.

Całą stopioną zawartość probówki wylejcie na szalkę z kryształami.

Włóżcie sondę pomiarową termometru do szalki.

Obserwujcie zachowanie się zawartości szalki oraz wskazania termometru.

Karta obserwacji:

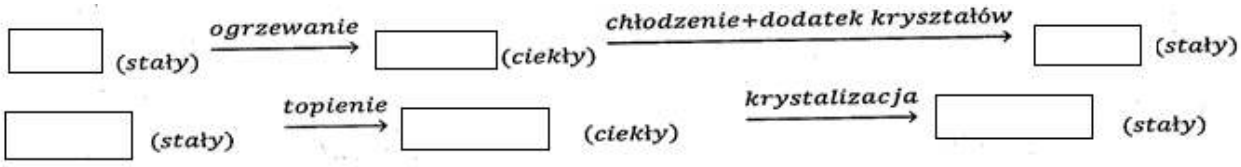
Zachowanie się utrwalacza w trakcie ogrzewania kryształów	
Zachowanie się stopionego utrwalacza po połączeniu kilku kryształów z postacią ciekłą	
Zmiany wskazania termometru	temperatura początkowa ……. temperatura końcowa ……

Po wykonaniu doświadczenia uczniowie przystępują do zamalowania w kodzie QR tych cyfr, które oznaczają zdania prawdziwe.

Pytania do kodu QR

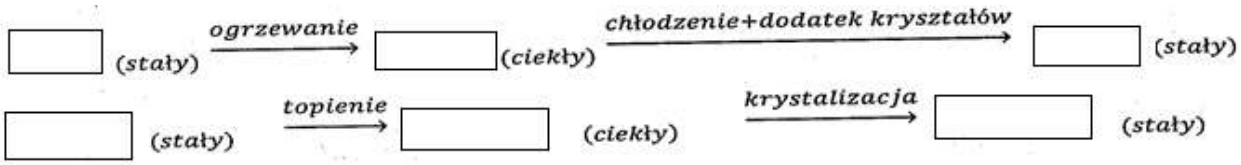
Tylko prawdziwe (ONLY TRUE)

1. W trakcie doświadczenia zachodzą przemiany fizyczne:



eprasa.pl 5ae00aaa89

2. W trakcie doświadczenia zachodzą reakcje chemiczne:



3. Po dodaniu niewielkiej ilości substancji stałej do ochłodzonego, stopionego …… całość krystalizuje z wyczuwalną zmianą temperatury. Jest to zjawisko endotermiczne.
4. Po dodaniu niewielkiej ilości substancji stałej do ochłodzonego, stopionego …… całość krystalizuje z wyczuwalną zmianą temperatury. Jest to zjawisko egzotermiczne.
5. Temperatura wzrosła o ponad 15 °C.
6. Temperatura wzrosła w zakresie 5 do 10 °C.

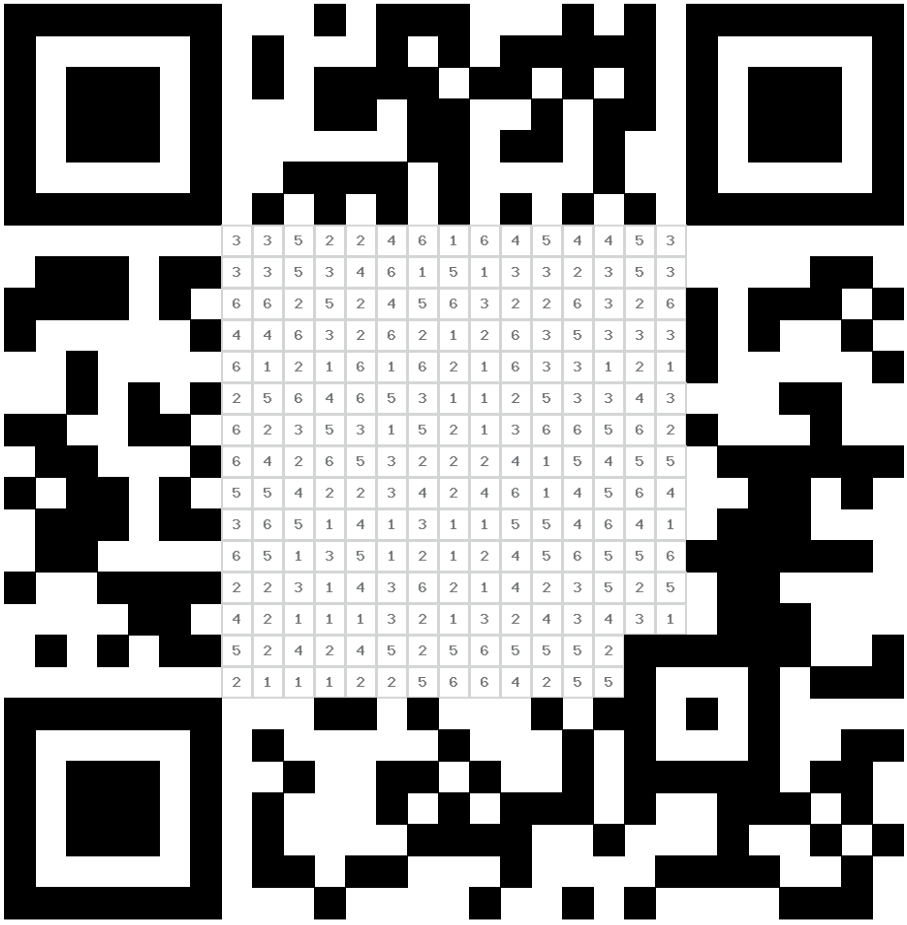
Na podstawie materiałów Centrum Chemii w Małej Skali z Torunia.

Podsumowanie:

Współczesne badania potwierdzają, że mózg młodego człowieka uczy się najbardziej efektywnie w warunkach środowiskowych bogatych w różnorodne bodźce. Im więcej nowych treści oraz sposobów ich przekazywania, tym bardziej wydajny jest proces „przyswajania wiedzy". Ze względu na różnorodność pozytywnych bodźców pokój zagadek wydaje się być metodą godną zastosowania w edukacji, pod warunkiem, iż cała zabawa przebiega w obecności nauczyciela.

Magdalena Ankiewicz-Kopicka
nauczycielka chemii
w X Liceum Ogólnokształcącym
im. Gdańskich Nauczycieli Bohaterów
II Wojny Światowej w Gdyni

Po zamalowaniu odpowiednich cyfr i zeskanowaniu kodu uczniowie uzyskują informację, gdzie znajduje się klucz.



3	3	5	2	2	4	6	1	6	4	5	4	4	5	3
3	3	5	3	4	6	1	5	1	3	3	2	3	5	3
6	6	2	5	2	4	5	6	3	2	2	6	3	2	6
4	4	6	3	2	6	2	1	2	6	3	5	3	3	3
6	1	2	1	6	1	6	2	1	6	3	3	1	2	1
2	5	6	4	6	5	3	1	1	2	5	3	3	4	3
6	2	3	5	3	1	5	2	1	3	6	6	5	6	2
6	4	2	6	5	3	2	2	2	4	1	5	4	5	5
5	5	4	2	2	3	4	2	4	6	1	4	5	6	4
3	6	5	1	4	1	3	1	1	5	5	4	6	4	1
6	5	1	3	5	1	2	1	2	4	5	6	5	5	6
2	2	3	1	4	3	6	2	1	4	2	3	5	2	5
4	2	1	1	1	3	2	1	3	2	4	3	4	3	1
5	2	4	2	4	5	2	5	6	5	5	5	2		
2	1	1	1	2	2	5	6	6	4	2	5	5		

eprasa.pl 5ae00aaa89

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

65. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap I

Zadanie 1

Wprowadzenie do kinetyki chemicznej

Reakcja tlenku azotu(II) z wodorem w temperaturze 1280 °C zachodzi zgodnie z równaniem:

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O$$

W podanej temperaturze przeprowadzono trzy niezależne doświadczenia, w których zastosowano różne początkowe stężenia substratów i zmierzono szybkość początkową reakcji (jako szybkość początkową zaniku NO). Wyniki tych doświadczeń przedstawione są w tabeli poniżej.

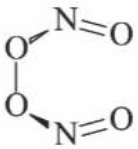
Numer doświadczenia	$[NO]_0$ ($mol \cdot dm^{-3}$)	$[H_2]_0$ ($mol \cdot dm^{-3}$)	$v[NO]_0$ ($mol\ NO \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$)
1	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$
2	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$
3	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$

Polecenia:

a. Na podstawie podanych danych wyznacz (uzasadniając odpowiedzi) rzędy cząstkowe i całkowity rząd reakcji, wyprowadź i podaj równanie kinetyczne reakcji, oblicz stałą szybkości tej reakcji.

b. Oblicz szybkość początkową reakcji (szybkość początkową zaniku NO) dla stężeń początkowych $[NO]_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$ oraz $[H_2]_0 = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$. Odpowiedz na pytanie (z uzasadnieniem), czy po czasie $t = 1 \cdot 10^{-2}$ s szybkość tej reakcji będzie taka sama jak szybkość początkowa.

c. Odpowiedz na pytanie, czy czas, po którym przereaguje połowa NO będzie w doświadczeniu **1** taki sam jak czas, po którym przereaguje połowa H_2 czy inny; odpowiedź uzasadnij.



Tlenek azotu(II) jest bardzo reaktywnym związkiem chemicznym i nawet w temperaturze pokojowej reaguje z tlenem, zarówno w środowisku bezwodnym jak i wodnym. Teoretyczne badania nad mechanizmem reakcji w środowisku bezwodnym wykazały, że podczas tej reakcji tworzy się produkt przejściowy o strukturze podanej poniżej. Tworzenie się tego produktu przejściowego jest etapem decydującym o szybkości całej reakcji.

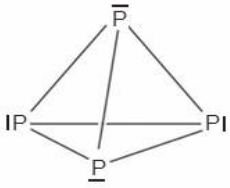
d. Na podstawie budowy elektronowej tlenku azotu(II) krótko wytłumacz, dlaczego jest on tak bardzo reaktywny. (Uwaga: wzór Lewisa ani żaden inny wzór strukturalny tlenku azotu(II) nie jest wymagany i nie będzie punktowany).

e. Zapisz równanie reakcji redoks pomiędzy tlenkiem azotu(II) i tlenem, w wyniku której powstaje inny, bardziej trwały tlenek azotu. Na podstawie struktury produktu przejściowego zaproponuj równanie kinetyczne reakcji podające zależność jej szybkości od stężeń NO i O_2, rzędy cząstkowe względem tych substancji i całkowity rząd tej reakcji. Odpowiedź uzasadnij odpowiednim rozumowaniem.

f. Zapisz równanie reakcji redoks pomiędzy tlenkiem azotu(II) i tlenem w wodzie, w wyniku której powstaje słaby kwas nieorganiczny.

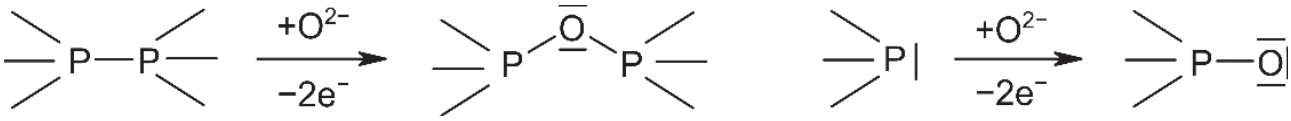
Zadanie 2

Tlenki fosforu



Fosfor występuje w postaci kilku odmian alotropowych m.in. fosforu białego, czerwonego i czarnego. Najbardziej reaktywną odmianą alotropową fosforu jest fosfor biały zbudowany z cząsteczek P_4, w których atomy fosforu znajdują się w narożach tetraedru (czworościanu foremnego). Na rysunku przedstawiona została budowa przestrzenna cząsteczki P_4 z uwzględnieniem wszystkich par elektronów walencyjnych.

Fosfor tworzy szereg tlenków, niektóre z nich wykazują tendencję do tworzenia roztworów stałych. Tlenki fosforu są bezwodnikami kwasów fosforowych, a ich strukturę można wyprowadzić z cząsteczek P_4 przez zastępowanie par elektronowych przez aniony tlenkowe. Pary elektronowe wiązań kowalencyjnych zastępowane są przez mostkowe aniony tlenkowe, a wolne pary elektronowe przez zewnętrzne (terminalne) aniony tlenkowe, co zostało przedstawione na poniższym schemacie:



eprasa.pl 5ae00aaa89

Próbkę tlenku fosforu(III) P_4O_6 o masie 15,0 g umieszczono w szklanej ampule w atmosferze argonu. Następnie ampułę zatopiono, umieszczono w piecu i ogrzewano przez 10 godzin w temperaturze 450 °C. W wyniku reakcji otrzymano bezbarwne, przezroczyste kryształy fazy **A** oraz proszek czerwonego fosforu znajdujący się w innej części ampuły niż faza **A**. Nie stwierdzono wydzielania się jakichkolwiek gazów podczas zachodzącej reakcji. Wszystkie kryształy fazy **A** starannie wyciągnięto z ampuły i roztworzono w dużej ilości wody, a następnie utleniono za pomocą wody królewskiej. Na tak otrzymany roztwór podziałano roztworami chlorku magnezu i amoniaku, co doprowadziło do otrzymania 45,7 g uwodnionego fosforanu(V) magnezu i amonu $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$.

W toku dalszych badań stwierdzono, że faza krystaliczna **A** jest roztworem stałym złożonym z dwóch różnych tlenków fosforu o budowie cząsteczkowej, różniących się masą molową o mniej niż 20 $g \cdot mol^{-1}$. W wyniku rozpuszczania kryształów fazy **A** w 1,4-dioksanie otrzymano roztwór zawierający tlenek **B** i osad tlenku **C**. W wyniku reakcji tlenku **B** z dużym nadmiarem wody na zimno otrzymuje się kwasy **D** i **E** w stosunku molowym 1:1, a analogiczna reakcja tlenku **C** z wodą prowadzi do mieszaniny kwasów **D** i **E** w stosunku molowym 1:3. Kwas **D** powstaje w wyniku reakcji tlenku P_4O_6 z dużym nadmiarem wody, a kwas **E** w wyniku reakcji tlenku P_4O_{10} z dużym nadmiarem wody.

Polecenia:

a. Na podstawie podanych w zadaniu informacji naszkicuj budowę przestrzenną cząsteczek tlenku fosforu(III) o wzorze P_4O_6 i tlenku fosforu(V) P_4O_{10}. Na rysunkach zaznacz wszystkie pary elektronów walencyjnych tlenu i fosforu.
b. Podaj wzory sumaryczne kwasów **D** i **E**.
c. Zapisz, w formie cząsteczkowej, równania reakcji chemicznych tlenków P_4O_6 i P_4O_{10} z dużym nadmiarem wody prowadzące do kwasów, odpowiednio **D** i **E**.
d. Podaj wzory sumaryczne tlenków **B** i **C**. Przedstaw tok rozumowania.
e. Naszkicuj budowę przestrzenną tlenków **B** i **C**. Na rysunkach uwzględnij i zaznacz wszystkie pary elektronów walencyjnych tlenu i fosforu.
f. Podaj wzór empiryczny (sumaryczny) fazy krystalicznej **A**. Przedstaw tok rozumowania i stosowne obliczenia pozwalające w sposób jednoznaczny określić ten wzór.
g. Zapisz równanie reakcji, w postaci cząsteczkowej, tworzenia fazy krystalicznej **A** i czerwonego fosforu z tlenku fosforu(III).
h. Oblicz procent molowy i procent masowy tlenku **B** w fazie krystalicznej **A**.

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

H – 1,008; N – 14,01; O – 16,00; Mg – 24,31; P – 30,97

Zadanie 3

Ogniwa galwaniczne jako źródła danych termodynamicznych

Zbudowano ogniwo galwaniczne złożone z 2 półogniw połączonych kluczem elektrolitycznym. Jedno z nich zbudowane było z blaszki srebrowej zanurzonej w roztworze $AgNO_3$, drugie z blaszki kadmowej zanurzonej w roztworze $Cd(NO_3)_2$. Potencjały standardowe półogniw (ε^o) wynoszą odpowiednio: $\varepsilon^0_{Ag^+_{(aq)}/Ag} = 0{,}800$ V i $\varepsilon^0_{Cd^{2+}_{(aq)}/Cd}$ w temp. 298 K.

Polecenia:

a. Oblicz standardową siłę elektromotoryczną ogniwa (ε^o_1) (dla stężeń standardowych reagentów wynoszących 1 $mol \cdot dm^{-3}$).
b. Wskaż katodę i anodę oraz napisz równania reakcji połówkowych.
c. Napisz sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w ogniwie.
d. Oblicz siłę elektromotoryczną ogniwa (ε_1) dla stężeń reagentów elektrodowych: $AgNO_3$ $c_1 = 0{,}020$ $mol \cdot dm^{-3}$, $Cd(NO_3)_2$ $c_2 = 0{,}016$ $mol \cdot dm^{-3}$. W zapisie wyrażenia na siłę elektromotoryczną oraz stałą równowagi nie uwzględnia się czystych reagentów stałych.
e. Napisz wyrażenie na bezwymiarową, stężeniową stałą równowagi *K* reakcji w ogniwie korzystając z równania sumarycznego otrzymanego w poleceniu ***c***.
f. Ogniwo uległo rozładowaniu, co doprowadziło do ustalenia się stanu równowagi reakcji w nim przebiegającej. Oblicz wartość stałej równowagi tej reakcji wiedząc, że siła elektromotoryczna rozładowanego ogniwa wynosi 0 V.
g. Ogniwo wykorzystano jako źródło energii podłączając jako odbiornik żarówkę. Po pewnym czasie pracę ogniwa przerwano i stwierdzono, że masa anody zmieniła się o 0,50 g. Oblicz, jak zmieniła się masa katody.
h. Oblicz, ile wyniesie siła elektromotoryczna ogniwa (ε_2), jeśli zamiast roztworu $AgNO_3$ jako elektrolit zastosuje się nasycony roztwór Ag_2SO_4, a stężenie $Cd(NO_3)_2$ będzie wynosiło $c_3 = 0{,}001$ $mol \cdot dm^{-3}$. Iloczyn rozpuszczalności (I_r) $Ag_2SO_4 = 7 \cdot 10^{-5}$ ($T = 298$ K). W rozwiązaniu podaj równanie wiążące iloczyn rozpuszczalności ze stężeniem odpowiednich jonów oraz oblicz stężenie jonów Ag^+.

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

Ag – 107,87; Cd – 112,41

F (stała Faradaya) = 96485 C mol^{-1}, *R* = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Zadanie 4

Węglowodory i związki karbonylowe

I

Węglowodory **A**, **B** i **C** mają ten sam skład pierwiastkowy, zawierają 90,0%$_{mas.}$ węgla, ale różnią się masami molowymi, przy czym nie przekracza ona 150 $g \cdot mol^{-1}$. W warunkach normalnych **A** jest gazem, natomiast **B** i **C** występują w stanie ciekłym. Jednym z produktów ozo-

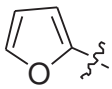
eprasa.pl 5ae00aaa89

nolizy węglowodoru **A** jest kwas octowy. Związki **A** i **B** reagują z nadmiarem HBr w stosunku molowym 1:2, zaś **C** nie reaguje z tym odczynnikiem. Reakcja z bromem (Br_2) przebiega już ze wszystkimi trzema węglowodorami, przy czym tylko dla **C** obserwuje się wydzielanie HBr i powstaje wyłącznie jeden produkt **C1** (bez udziału światła), zawierający 40,2%$_{mas.}$ bromu. Ogrzewanie **C** z nadmiarem $KMnO_4$ prowadzi do związku **C2** zawierającego 45,7% $_{mas.}$ tlenu z zachowaniem wszystkich atomów węgla. Węglowodór **B** można łatwo zredukować wodorem na katalizatorze palladowym do związku **B1**, którego reakcja z bromem wobec światła lub nadtlenków prowadzi do jednego produktu **B2** zawierającego 49,1%$_{mas.}$ bromu. Natomiast w reakcji **B** z nadmiarem OsO_4 otrzymuje się mieszaninę dwóch achiralnych produktów **B3** o takiej samej masie molowej równej 148 g·mol^{-1}.

Wskazówka: *Reakcja E-but-2-enu z OsO_4 prowadzi do chiralnego diolu o masie molowej 90 g·mol^{-1}, natomiast w przypadku użycia Z-but-2-enu powstający produkt jest achiralny.*

II

Cząsteczki związków **X**, **Y** i **Z** zawierają 28,6%$_{mas.}$ tlenu i co najmniej jedną grupę karbonylową oraz tyle samo atomów węgla i wodoru co opisane w pierwszej części zadania węglowodory, odpowiednio **A**, **B** i **C**. Związek **X** powstaje w wyniku długotrwałego ogrzewania tłuszczów w wysokiej temperaturze, a pod wpływem kwasów i zasad polimeryzuje. Redukcja **Y** przy użyciu nadmiaru $NaBH_4$ prowadzi do mieszaniny dwóch diastereoizomerów **Y1** o masie molowej 116 g·mol^{-1}, które nie są chiralne. Ich odwodnienie i redukcja wodorem na palladzie daje węglowodór **B1**. Związek **Z** jest monopodstawioną pochodną furanu (rysunek) i wykazuje aktywność optyczną. Jego reakcja z roztworem NaOH prowadzi do powstania soli **Z1** oraz chiralnego związku **Z2** o masie molowej 74 g·mol^{-1}. W wyniku tej reakcji fragment furanowy (rysunek) zostaje zachowany.



reszta furanowa w związku Z

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych (g·mol^{-1}):

H – 1; C – 12; O – 16, Br – 80.

Polecenia:

a. Podaj wzory sumaryczne węglowodorów **A**, **B** i **C.**

b. Narysuj wzór strukturalny związku **A** oraz produktu jego reakcji z dwoma molami HBr.

c. Narysuj wzory strukturalne **B**, **B1**, **B2** i dwóch izomerów **B3**.

d. Narysuj wzory strukturalne **C**, **C1** i **C2**.

e. Podaj wzory sumaryczne związków **X**, **Y** i **Z**.

f. Narysuj wzór strukturalny **X**.

g. Narysuj wzory strukturalne **Y** oraz dwóch diastereoizomerów **Y1**.

h. Narysuj wzory strukturalne **Z**, soli **Z1** oraz związku **Z2** przedstawiając go w konfiguracji absolutnej *R*.

Zadanie 5

Chemia dodatków do żywności

Wiele substancji organicznych znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym jako konserwanty, barwniki i wzmacniacze smaku.

Zadanie dotyczy pięciu popularnych dodatków do żywności (**A**, **B**, **C**, **D** i **E**). Struktury związków **A** i **B** musisz określić samodzielnie. Dla pozostałych związków **C**, **D** i **E** należy wybrać, na podstawie przedstawionych poniżej informacji, odpowiadające im wzory strukturalne (jeden wzór pozostanie nieprzypisany).

I. Masa molowa związku **A** jest mniejsza niż 100 g·mol^{-1}. Związek ten zawiera 40,00% $_{mas}$ węgla, 6,71% $_{mas}$ wodoru oraz tlen. W przemyśle spożywczym stosowany jest w postaci roztworu wodnego. Temperatura wrzenia czystego związku **A** wynosi 118°C. W fazie gazowej stwierdzono obecność dimerów związku **A** utworzonych z udziałem dwóch wiązań wodorowych.

II. Sól monosodowa związku **B**, zawierająca 58,34% $_{mas}$ węgla, 3,50% $_{mas}$ wodoru oraz 22,20%$_{mas}$ tlenu jest często stosowana jako popularny konserwant. Związek **B** reaguje z mieszaniną stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) tworząc dipodstawioną pochodną benzenu o masie molowej 167,12 g·mol^{-1} jako główny produkt.

III. Związek **C**, mimo że nie posiada grupy karboksylowej, powszechnie znany jest jako kwas askorbinowy. Za jego właściwości kwasowe odpowiada jedna z grup hydroksylowych w ugrupowaniu endiolowym. Związek **C** stosowany jest m.in. jako przeciwutleniacz, co wynika z jego właściwości redukujących. Reakcje z odczynnikami utleniającymi prowadzą do przekształcenia endiolu w ugrupowanie dikarbonylowe.

IV. Związek **D** to środek słodzący, będący estrową pochodną dipeptydu. Dawniej podejrzewano, że może mieć właściwości toksyczne ze względu na fakt, że podczas procesów trawiennych wiązanie estrowe związku **D** ulega hydrolizie z uwolnieniem toksycznego alkoholu **X**. Dalsze badania nie dostarczyły jednak dowodów naukowych na jego toksyczność lub rakotwórczość i obecnie uważany jest za bezpieczny dla człowieka.

V. Związek **E** to dodatek do żywności nazywany kwasem inozynowym. Jest on estrem kwasu fosforowego i pewnego nukleozydu. Jego sole disodowe oraz dipotasowe, otrzymywane w reakcjach z odpowiednimi zasadami, są powszechnie stosowane jako wzmacniacze smaku.

Informacje dodatkowe: *endiol* – ugrupowanie złożone z dwóch grup hydroksylowych przyłączonych do atomów węgla tworzących wiązanie podwójne.

Polecenia:

a. Narysuj wzór szkieletowy oraz podaj nazwę zwyczajową związku **A.**

b. Narysuj prawdopodobną strukturę dimeru związku **A**. Wiązania wodorowe zaznacz linią przerywaną.

c. Narysuj wzór szkieletowy oraz podaj nazwę zwyczajową związku **B**.

eprasa.pl 5ae00aaa89

d. Napisz schemat reakcji związku **B** z mieszaniną stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI).

e. Przypisz struktury związkom **C**, **D**, **E** w karcie odpowiedzi wybierając je spośród wzorów 1-4.

f. Napisz równanie dysocjacji kwasowej (pierwszego stopnia) związku **C** (nie musisz uwzględniać stereochemii).

g. Narysuj schemat reakcji związku **C** ze słabym utleniaczem, który oznacz nad strzałką symbolem [O].

h. Zaznacz wiązania peptydowe oraz wiązanie estrowe w związku **D**.

i. Napisz równanie hydrolizy związku **D** do dipetydu z utworzeniem alkoholu **X**.

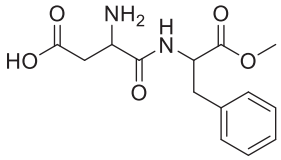
j. We wzorze związku **E** zaznacz wiązanie estrowe oraz wiązanie glikozydowe.

k. Napisz równanie reakcji tworzenia soli disodowej związku **E** w reakcji z NaOH.

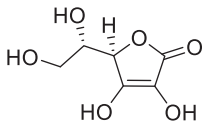
Uwaga: We wszystkich równaniach stosuj zapis z użyciem wzorów szkieletowych.

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

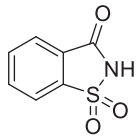
C – 12,01; H – 1,008; O – 16,00; Na – 22,99.



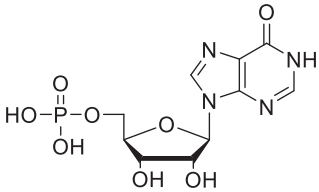
Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4

Rozwiązanie zadania 1

a. Równanie kinetyczne dla tej reakcji możemy zapisać ogólnie jako:

$v = k \cdot [NO]^x \cdot [H_2]^y$, gdzie x i y są nieznanymi wykładnikami potęg (cząstkowymi rzędami reakcji).

Sprawdźmy jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[H_2]_0$ w zależności od tego stężenia:

– dla doświadczenia **2**: $v/[H_2]_0 = 5{,}0 \cdot 10^{-5}/2{,}0 \cdot 10^{-3} = 0{,}025$

– dla doświadczenia **3**: $v/[H_2]_0 = 1{,}00 \cdot 10^{-4}/4{,}0 \cdot 10^{-3} = 0{,}025$

Ponieważ ułamki $v/[H_2]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja pierwszego rzędu względem $[H_2]$.

Analogicznie sprawdźmy, jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[NO]_0$ w zależności od tego stężenia:

– dla stężenia **1**: $v/[NO]_0 = 1{,}25 \cdot 10^{-5}/5{,}0 \cdot 10^{-3} = 0{,}0025$

– dla stężenia **2**: $v/[NO]_0 = 5{,}00 \cdot 10^{-5}/1{,}0 \cdot 10^{-2} = 0{,}0050$

Ze względu na to, że ułamki $v/[NO]_0$ nie mają stałej wartości, nie jest to reakcja pierwszego rzędu względem [NO]. Sprawdźmy więc, jak zmienia się szybkość reakcji v ze stężeniem początkowym $[NO]_0$ w zależności od kwadratu tego stężenia:

– dla stężenia **1**: $v/([NO]_0)^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-5}/(5{,}0 \cdot 10^{-3})^2 = 0{,}5$

– dla stężenia **2**: $v/([NO]_0)^2 = 5{,}00 \cdot 10^{-5}/(1{,}0 \cdot 10^{-2})^2 = 0{,}5$

Ponieważ tym razem ułamki $v/[H_2]_0$ mają stałą wartość, jest to reakcja drugiego rzędu względem [NO].

Ostateczne równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$, a całkowity rząd reakcji jest równy 3. Obliczamy wartość stałej szybkości reakcji z tego wzoru:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$$

$$k = v/([NO]^2 \cdot [H_2]) = 1{,}25 \cdot 10^{-5}/((5{,}0 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 2{,}0 \cdot 10^{-3}) = 250\ (dm^3 \cdot mol^{-1})^2 \cdot s^{-1}$$

b. Szybkość początkowa reakcji (szybkość początkowa zaniku cząsteczek NO) dla stężeń początkowych $[NO]_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$ oraz $[H_2]_0 = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$ wynosi:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$$

$$v = 250 \cdot (1{,}2 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 6{,}0 \cdot 10^{-3} = 2{,}16 \cdot 10^{-4}\ mol\ NO \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$$

Szybkość reakcji (czyli szybkość, z jaką zużywane są substraty) maleje w trakcie reakcji w wyniku zmniejszania się ich stężeń (w wyniku mniejszego prawdopodobieństwa zderzeń / mniejszej częstości zderzeń pomiędzy cząsteczkami substratów). Po czasie $t = 1 \cdot 10^{-2}$ s szybkość tej reakcji nie będzie więc taka sama jak jej szybkość początkowa.

c. NO i H_2 reagują w stosunku 1:1. Jeśli po pewnym czasie ilość NO zmaleje o połowę, to ilość H_2 również zmaleje o połowę tylko wtedy, jeśli ich ilości/stężenia początkowe były identyczne. Ponieważ w doświadczeniu **1** tak nie jest, czas, po którym przereaguje połowa NO będzie inny niż czas, po którym przereaguje połowa H_2.

d. *Liczba atomów w cząsteczce NO = 2.*

Liczba elektronów w cząsteczce NO = 15.

Wysoka reaktywność tlenku azotu(II) wynika z faktu, że związek ten jest rodnikiem (ma niesparowany elektron).

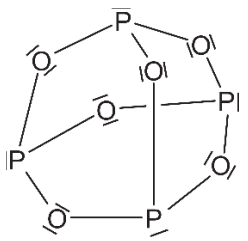
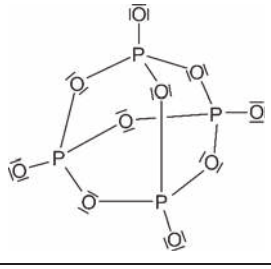
e. $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Struktura produktu przejściowego tej reakcji wskazuje na to, że jest to reakcja trzeciego rzędu, ponieważ elementarna reakcja zachodzi pomiędzy dwiema cząsteczkami NO oraz jedną O_2. Równanie kinetyczne dla tej reakcji ma postać: $v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$. Reakcja jest drugiego rzędu względem [NO] oraz pierwszego względem $[O_2]$.

f. $4NO + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_2$

Rozwiązanie zadania 2

a. Budowa przestrzenna z uwzględnieniem wszystkich par elektronów walencyjnych tlenków P_4O_6 i P_4O_{10}:

P_4O_6	P_4O_{10}
	

eprasa.pl 5ae00aaa89

Tok rozumowania: W przypadku tlenku fosforu(III) stopień utlenienia fosforu wynosi +III i dlatego przy każdym rdzeniu atomowym fosforu musi znajdować się jedna wolna para elektronowa. Aby wyprowadzić strukturę tlenku P_4O_6 z klatki P_4, jedynie pary elektronowe wiązań P–P muszą zostać zamienione na mostkowe aniony tlenkowe. Prowadzi to do struktury przedstawionej na powyższym rysunku. W przypadku tlenku fosforu(V) dodatkowo wolne pary elektronowe przy atomach fosforu muszą zostać zastąpione przez terminalne aniony tlenkowe jak na rysunku powyżej.

b. Kwasy **D** i **E** to: **D** H_3PO_3; **E** H_3PO_4

c. $P_4O_{6(s)} + 6H_2O_{(c)} \rightarrow 4H_3PO_{3(aq)}$

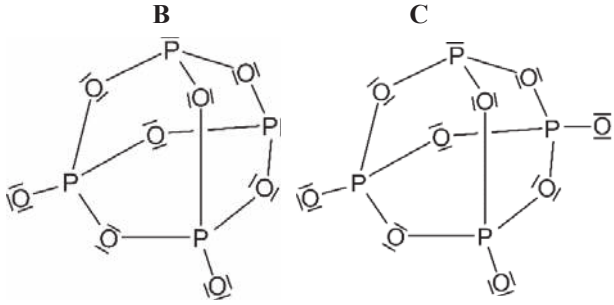
$P_4O_{10(s)} + 6H_2O_{(c)} \rightarrow 4H_3PO_{4(aq)}$

d. Wzory sumaryczne tlenków **B** i **C** to:

B P_4O_8; **EC** P_4O_9

Uzasadnienie: W wyniku reakcji tlenku **B** z nadmiarem wody powstają kwasy **D** i **E**, czyli H_3PO_3 i H_3PO_4, w stosunku molowym 1:1. Oznacza to, że w tlenku tym fosfor występuje zarówno na +III jak i na +V stopniu utlenienia oraz to, że proporcja atomów fosforu na tych stopniach utlenienia wynosi 1:1. Z treści zadania wynika również, że wszystkie tlenki fosforu mogą być wyprowadzone z cząsteczki P_4. Zatem w cząsteczkach tlenku **B** występują po dwa atomy fosforu na +III i +V stopniu utlenienia, a wzór tego tlenku to P_4O_8. Analogiczne rozumowanie pozwala stwierdzić, że w cząsteczkach tlenku **C** występuje jeden atom fosforu na +III stopniu utlenienia i trzy atomy na +V stopniu utlenienia. Zatem wzór tego tlenku to P_4O_9.

e. Budowa przestrzenna i wzory elektronowe Lewisa tlenków P_4O_8 i P_4O_9:



f. **A** – $(PO_{2,20})_n$ lub $PO_{2,20}$ lub $P_4O_{8,80}$

Z treści zadania wynika, że podczas analizy fazy krystalicznej **A** cały fosfor, który jest w niej zawarty, przechodzi do roztworu i jest utleniony do +V stopnia utlenienia, czyli tworzy jony ortofosforanowe(V), i ulega wytrąceniu w postaci $Mg(NH_4)PO_4{\cdot}6H_2O$. Zatem substancja **A** zawiera (30,97/245,418) × 45,7 = 5,767 g fosforu ($(M_P/M_{Mg(NH_4)PO_4\cdot 6H_2O} \times m_{Mg(NH_4)PO_4\cdot 6H_2O})$. Z opisu reakcji w treści zadania wynika także, że cały tlen zawarty w 15,0 g P_4O_6 przechodzi do substancji **A**. Taka ilość tlenku fosforu(III) zawiera (96/219,88) × 15,0 = 6,549 g tlenu ($6{\cdot}M_O/M_{P_4O_6}$). Obliczone ilości fosforu i tlenu stanowią odpowiednio 0,1862 mol i 0,4093 mol. Zatem wzór empiryczny substancji **A** (otrzymany przez podzielenie liczby moli fosforu i tlenu przez mniejszą z nich tj. 0,1862 mol) to $(PO_{2,20})_n$.

*Niecałkowity współczynnik stechiometryczny przy tlenie we wzorze fazy krystalicznej **A** nie powinien budzić niepokoju, ponieważ w treści zadania podano informację, że faza krystaliczna **A** jest roztworem stałym dwóch tlenków fosforu. Z treści zadania wynika, że struktury cząsteczek wszystkich tlenków fosforu mogą być wyprowadzone z tetraedru P_4. Można zatem przyjąć, że n w powyższym wzorze empirycznym wynosi 4 i wzór związku **A** będzie w dalszej części rozwiązania zapisywany jako $P_4O_{8,80}$. Odpowiedzi zapisane jako $PO_{2,20}$ lub inne równoważne również będą oceniane na maksymalną liczbę punktów.*

g. $22\ P_4O_{6(s)} \rightarrow 60\ PO_{2,20(s)} + 28\ P_{(s)}$ lub

$22\ P_4O_{6(s)} \rightarrow 15\ P_4O_{8,80(s)} + 28\ P_{(s)}$ lub

$22\ P_4O_{6(s)} \rightarrow 3\ P_4O_{8(s)} + 12\ P_4O_{9(s)} + 28\ P_{(s)}$

Reakcje te są reakcjami dysproporcjonacji redoks tlenku fosforu(III).

h. Załóżmy, że mamy 1 mol substancji **A** o wzorze $P_4O_{8,80}$, który zawiera x mol tlenku **B** o wzorze P_4O_8. Wobec tego w 1 mol substancji **A** znajduje się jeszcze $(1 - x)$ mol tlenku **C** o wzorze P_4O_9. W takich ilościach tlenków **A**, **B** i **C** zawarte jest odpowiednio 8,80, $8x$ i $9(1 - x)$ mol tlenu, czyli: $8{,}80 = 8x + 9(1 - x)$ $0{,}20 = x$

Zatem procent molowy tlenku **B** w substancji **A** wynosi $x_B = 0{,}20/1 = 20\%$.

1 mol substancji **A** ma masę 264,68 g, a 0,20 mol tlenku **B** ma masę 251,88 g/mol · 0,20 mol = 50,38 g. Zatem procent masowy tlenku **B** w substancji **A** wynosi w_B = 50,38/264,68 = 19%.

Podsumowując, substancja **A** zawiera $20\%_{mol}$ tlenku P_4O_8, co stanowi $19\%_{mas}$.

Rozwiązanie zadania 3

a. $\varepsilon^o_1 = \varepsilon^o_{Ag^+(aq)/Ag} - \varepsilon^o_{Cd^{2+}(aq)/Cd} = 0{,}80 - (-0{,}40) = 1{,}20$ V

b. (katoda srebrna) $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$

(anoda kadmowa) $Cd^0 - 2e^- \rightarrow Cd^{2+}$

c. $2Ag^+ + Cd^0 \rightarrow 2Ag^0 + Cd^{2+}$

d. $$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_{Cd^{2+}}}{(c_{Ag^+})^2} = 1{,}20 - \frac{8{,}314\,\mathrm{i}\,298}{2\,\mathrm{i}\,96485}\ln\frac{0{,}016}{0{,}02^2} = 1{,}15\ \mathrm{V}$$

e. $K = \dfrac{c_{Cd^{2+}}}{c^2_{Ag^+}}$ lub $K = \dfrac{c_{Cd^{2+}}c_0}{c^2_{Ag^+}}$, gdzie $c_0 = 1{,}0\ \mathrm{mol\,i\,dm^{-3}}$

f. $$0 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F}\ln K = 1{,}20 - \frac{8{,}314\,\mathrm{i}\,298}{2\,\mathrm{i}\,96485}\ln K$$

$K = 3{,}88\,\mathrm{i}\,10^{40}$

g. Liczba moli kadmu, który przeszedł do roztworu n = 0,50/112,41 = 0,0044 mola.

Zgodnie z równaniem reakcji przybyło 0,0088 mola Ag co powoduje wzrost masy katody o 0,95 g. Odpowiedź: zmiana masy katody wyniosła 0,95 g.

h. $I_r = c^2_{Ag^+}$ i C_{Ag^+} (przyjmiemy np. $C_{SO_4^{2-}} = x$)

$I_r = (2x)^2 x$ $x = 0{,}0260\ \mathrm{mol\,i\,dm^{-3}}$

Stężenie jonów srebra wynosi 0,052 mol·dm^{-3}.

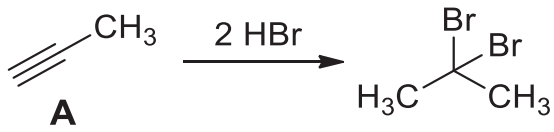
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{c_{Cd^{2+}}}{c^2_{Ag^+}} = 1{,}20 - \frac{8{,}314\,\mathrm{i}\,298}{2\,\mathrm{i}\,96485}\ln\frac{0{,}001}{0{,}052^2} = 1{,}21\ \mathrm{V}$$

eprasa.pl 5ae00aaa89

Rozwiązanie zadania 4

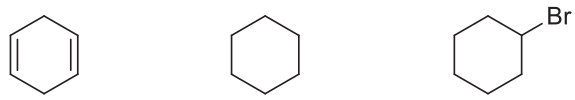
a. **A** – C_3H_4, **B** – C_6H_8, **C** – C_9H_{12}
(wyższe węglowodory, np. $C_{12}H_{16}$ ($M = 160\ g \cdot mol^{-1}$) nie spełniają warunków zadania z uwagi na ograniczenie masy molowej.)

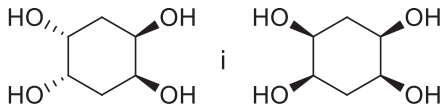
b.



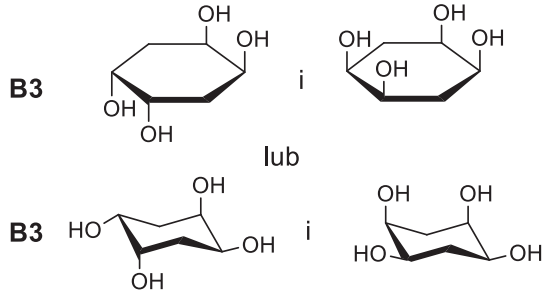
częściowo punktowane

c.

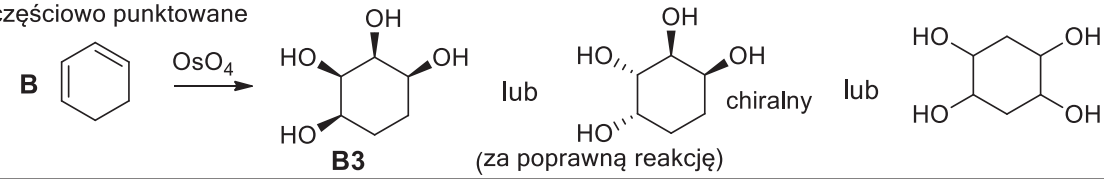




lub

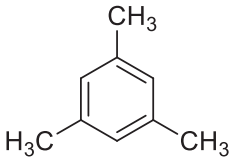


częściowo punktowane



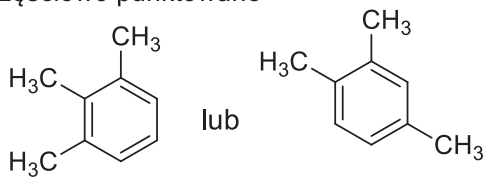
(za poprawną reakcję)

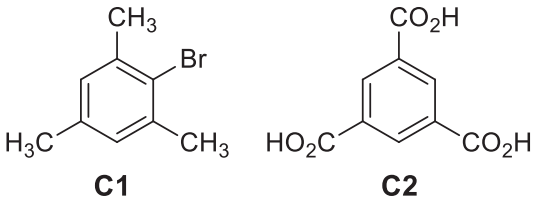
d.



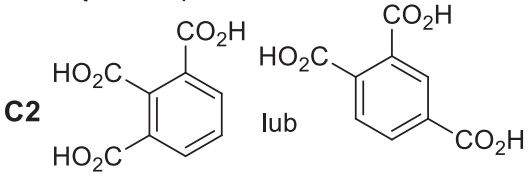
(mezytylen)

częściowo punktowane





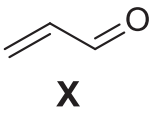
częściowo punktowane



(za poprawną reakcję)

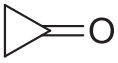
e. **X** – C_3H_4O, **Y** – $C_6H_8O_2$, **Z** – $C_9H_{12}O_3$

f.



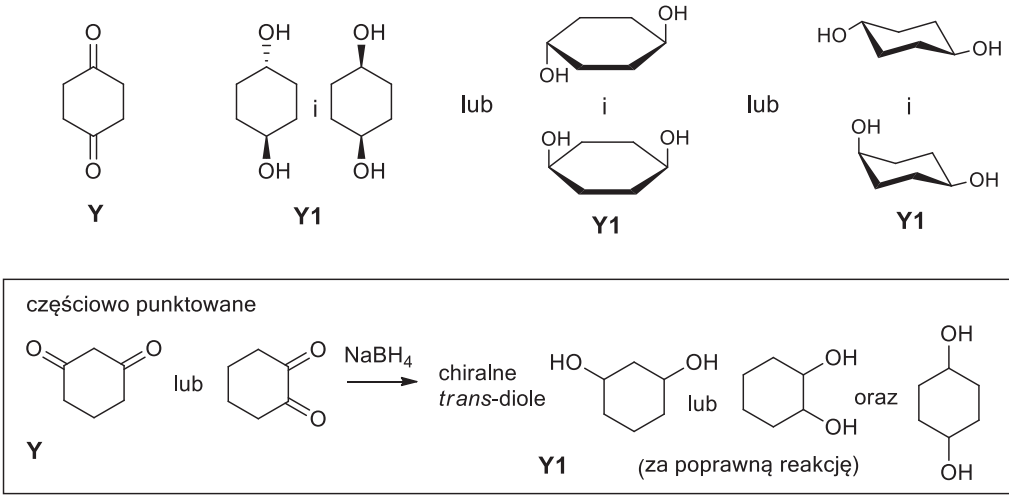
(akroleina)

częściowo punktowane

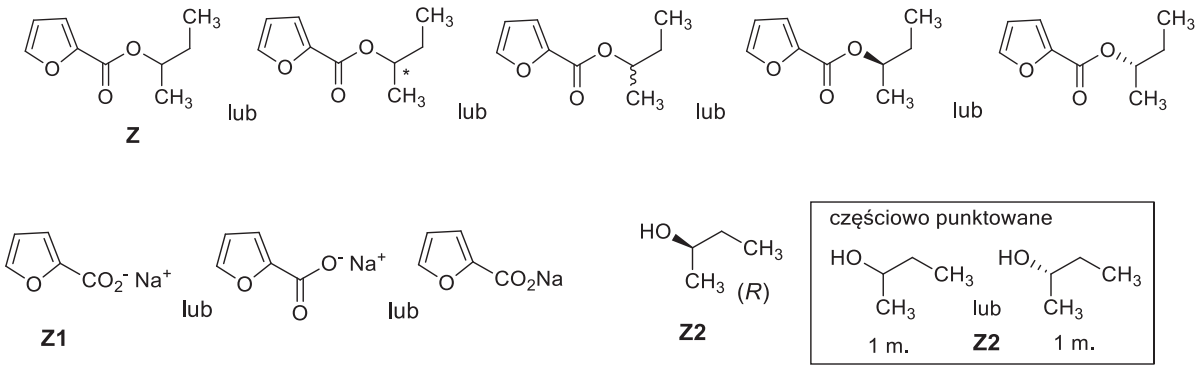


eprasa.pl 5ae00aaa89

g.

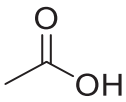


h.



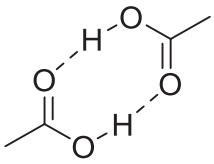
Rozwiązanie zadania 5

a. Związek **A:**

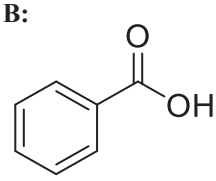


Kwas octowy

b.

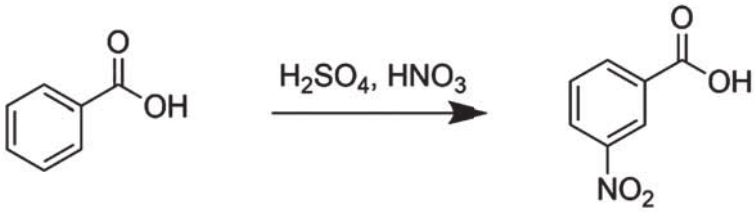


c. Związek **B:**



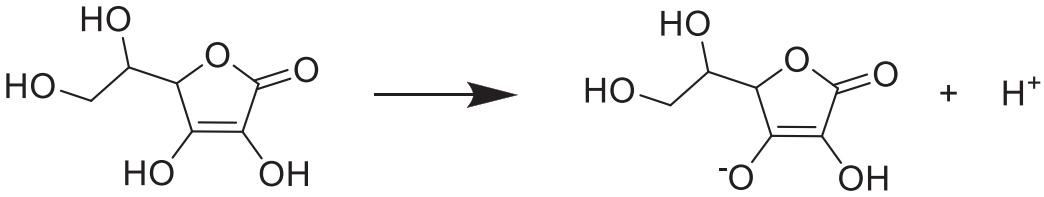
Kwas benzoesowy

d.



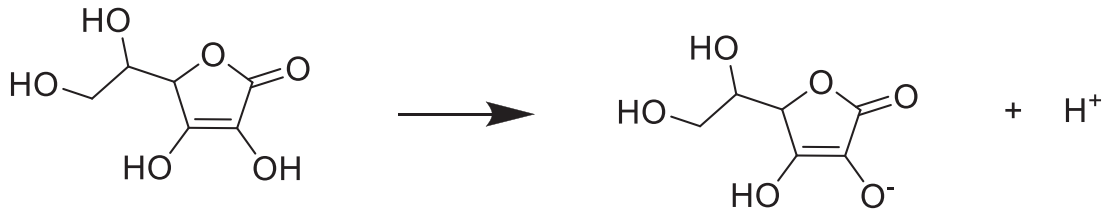
e. Związek **C** – wzór 2 Związek **D** – wzór 1 Związek **E** – wzór 4

f.



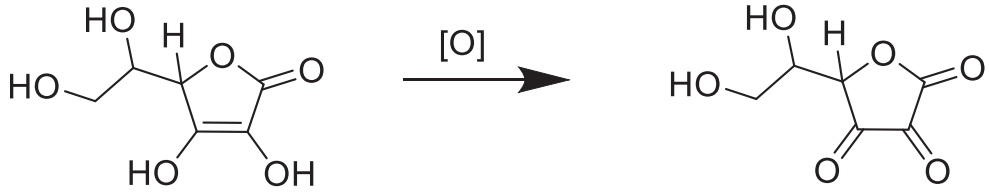
eprasa.pl 5ae00aaa89

lub alternatywna poprawna odpowiedź

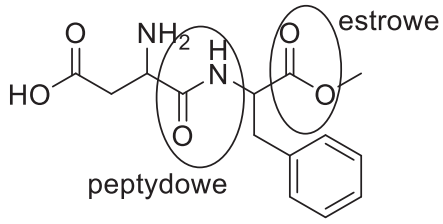


Komentarz dodatkowy: W rzeczywistości, grupa hydroksylowa endiolu w pozycji 3 (równanie wyżej) jest bardziej kwasowa od grupy hydroksylowej w pozycji 2 (równanie niżej), co wynika ze stabilizacji anionu w wyniku istnienia większej liczby struktur granicznych (rezonansowych). Jednak problem ten wykracza poza zagadnienia wymagane od uczestników pierwszego etapu i punktacja za obie odpowiedzi nie została zróżnicowana.

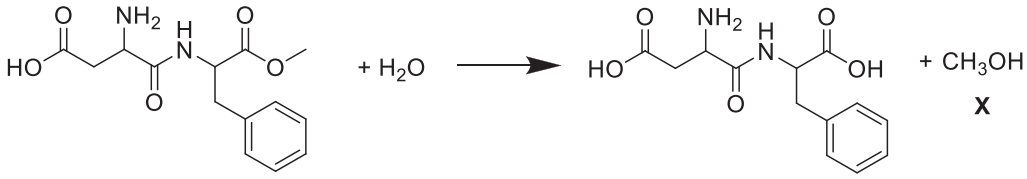
g.



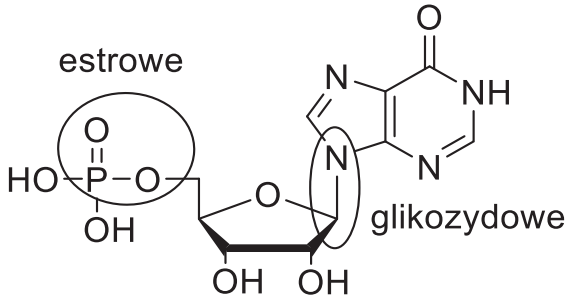
h.



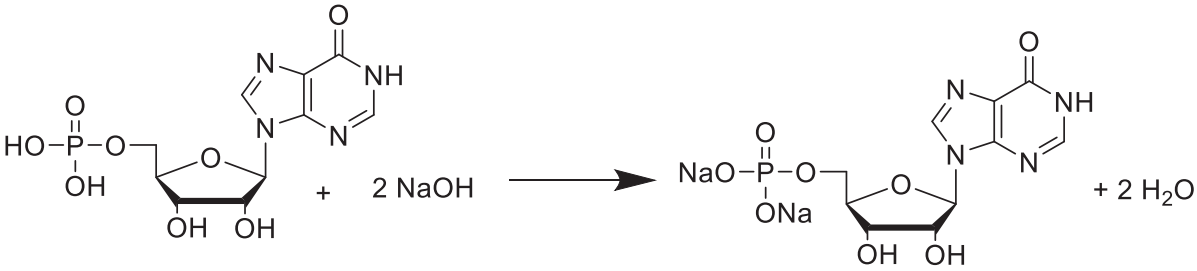
i.



j.



k.



Autorzy zadań: Zadanie 1 – **Bartosz Trzaskowski,** zadanie 2 – **Piotr Guńka**, zadanie 3 – **Tomasz Kliś**, zadanie 4 – **Piotr Kwiatkowski**, zadanie 5 – **Joanna Kowalska**

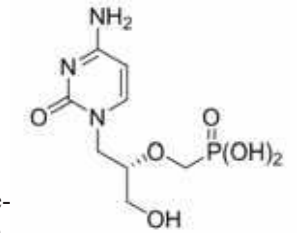
eprasa.pl 5ae00aaa89

50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Bratysława i Praga, 19-29 lipca 2018 r.

Marek Orlik, Janusz Stępiński

ZADANIA TEORETYCZNE

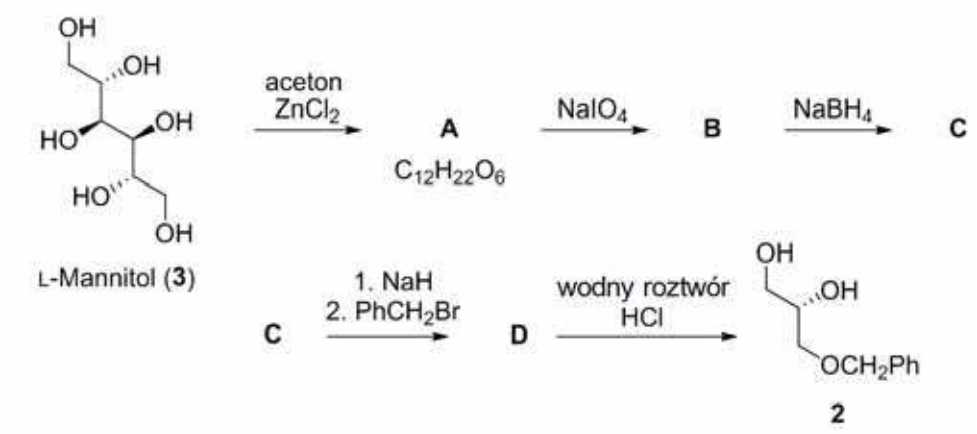


cydofowir (1)

Zadanie 7. Cydofowir

Cydofowir (**1**), który został zaprojektowany i po raz pierwszy otrzymany w grupie Profesora Holy'ego w byłej Czechosłowacji, jest analogiem nukleotydowym o właściwościach antywirusowych. Stosowany jest przeciw infekcjom wirusowym, głównie u pacjentów chorych na AIDS.

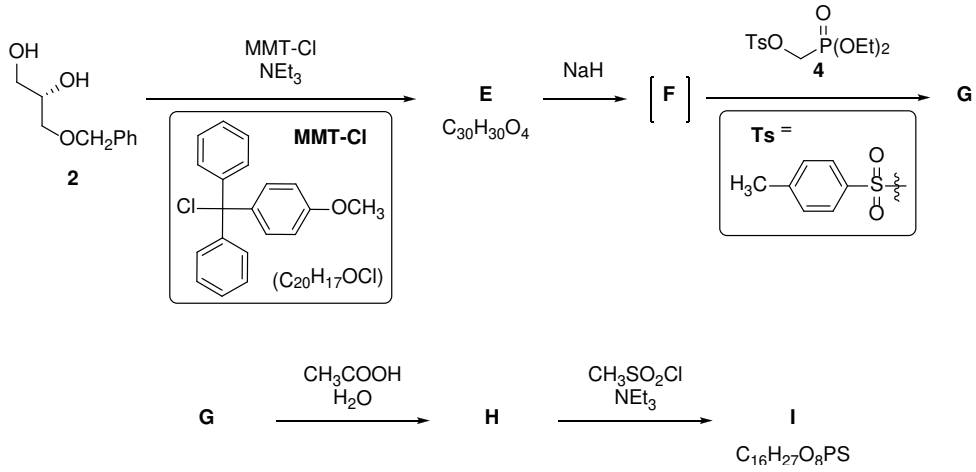
Kluczowym związkiem pośrednim w syntezie cydofowiru jest czysty optycznie diol **2**, który można otrzymać z L-mannitolu (**3**).



7.1 Narysuj wzory związków **A**–**D**, z uwzględnieniem ich stereochemii. Z jednej cząsteczki związku **A** tworzą się dwie cząsteczki związku **B**.

7.2 Narysuj wzory strukturalne wszystkich alternatywnych stereoizomerów związku **3**, które mogłyby być użyte w tej samej sekwencji reakcji w celu otrzymania wyłącznie tego samego produktu **2**.

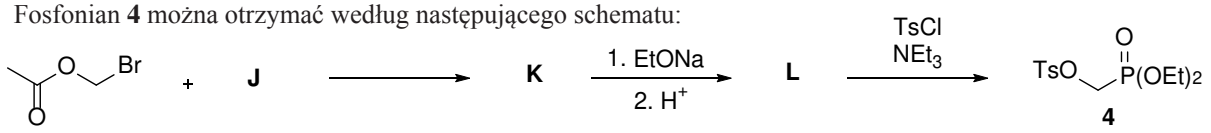
Diol 2 jest dalej modyfikowany w celu otrzymania związku **I**. Synteza fosfonianu **4** użytego do przemiany związku **F** w związek **G** będzie dyskutowana później.



eprasa.pl 5ae00aaa89

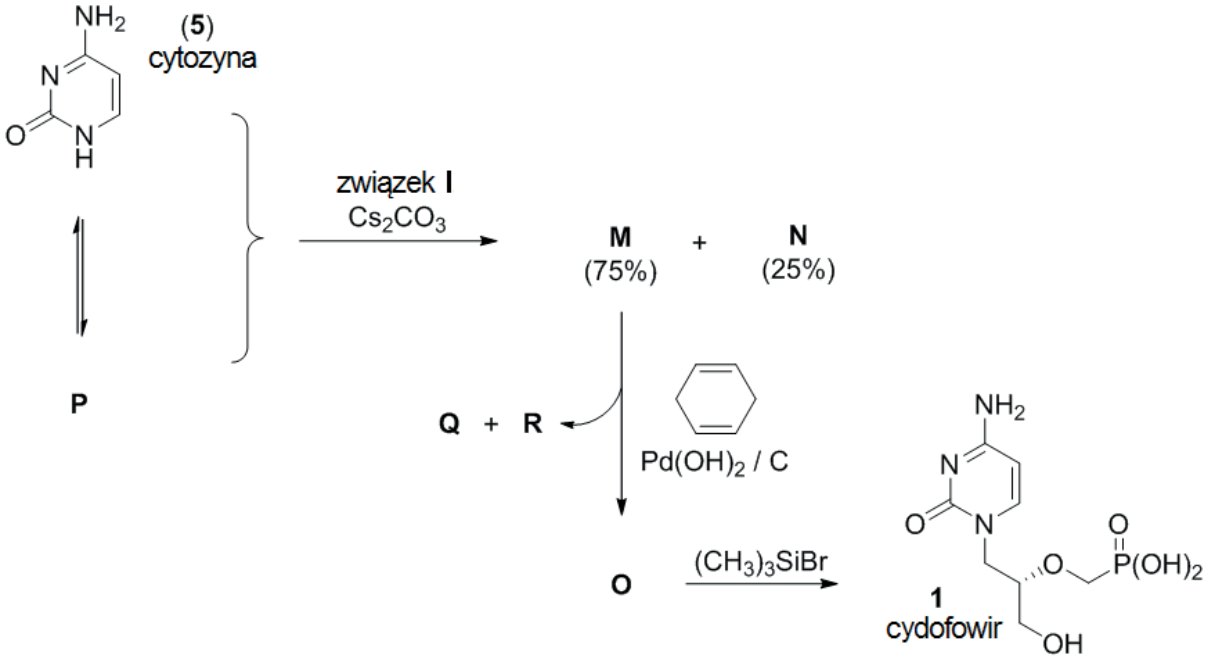
7.3 Narysuj wzory związków **E–I**, uwzględniając ich stereochemię. Użyj skrótu MMT dla grupy (4-metoksyfenylo) difenylometylowej.

Fosfonian **4** można otrzymać według następującego schematu:



7.4 Narysuj wzory związków **J–L.**

Reakcja związku **I** (z pytania **7.3**) z cytozyną (**5**) prowadzi do otrzymania mieszaniny izomerycznych związków **M** i **N** w stosunku 3:1. Tworzenie tych dwóch produktów można zrozumieć, biorąc pod uwagę to, że cytozyna (**5**) może także występować w formie aromatycznego tautomeru **P**. Reakcja związku **M** z cykloheksa-1,4-dienem i wodorotlenkiem palladu na węglu prowadzi do otrzymania związku **O.** Reszta estru fosfonianu w związku **O** reaguje z bromotrimetylosilanem tworząc cydofowir (**1**).



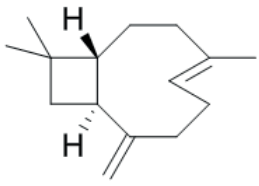
7.5 Narysuj wzory strukturalne dwóch izomerów **M** (75%)**, N** (25%) oraz wzór strukturalny związku **O,** uwzględniając ich stereochemię i wzór aromatycznego tautomeru **P** cytozyny (**5**). Przemiana **M** w **O** jest usunięciem grupy zabezpieczającej.

7.6 Narysuj wzory dwóch prostych organicznych produktów ubocznych **Q** (z cykloheksadienu) i **R** (z grupy zabezpieczającej), tworzących się w czasie przemiany **M** do **O.**

Zadanie 8. Kariofilen

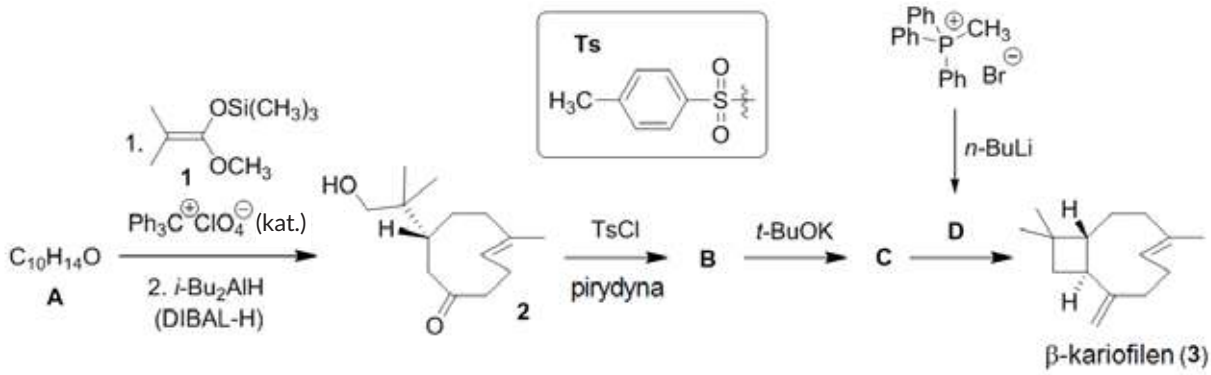
β-Kariofilen (**3**) jest występującym naturalnie seskwiterpenem obecnym w goździkowcu i w niektórych roślinach Czech i Słowacji, takich jak chmiel albo lipa drobnolistna.

Syntezę β-kariofilenu można rozpocząć od pojedynczego enancjomeru dienonu **A**. W wyniku reakcji **A** z sililową pochodną acetalu ketenu (**1**) z następczą natychmiastową redukcją i pod działaniem wody tworzy się keton **2**. Ten związek pośredni po reakcji z chlorkiem tosylu tworzy związek **B**. W wyniku zasadowej cyklizacji tego związku tworzy się związek **C**. Na koniec, w wyniku reakcji związku **C** z ylidem **D** tworzy się β-kariofilen.



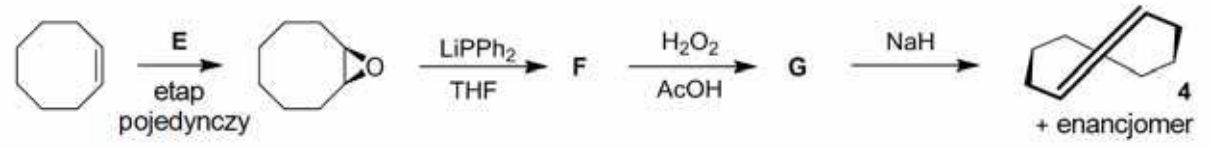
β-kariofilen (**3**)

eprasa.pl 5ae00aaa89



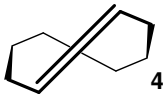
8.1 Narysuj wzory związków **A**–**D,** uwzględniając ich właściwą stereochemię. *Wskazówka: w przejściu* **A** → **2** *sililowa pochodna acetalu ketenu działa jako nukleofil.*

Jedno z podwójnych wiązań w związku **2**, jak również w **3** ma konfigurację *trans* i takie ułożenie jest wystarczająco stabilne wskutek dużego rozmiaru pierścienia. *trans*-Cyklookten (**4**) jest najmniejszym pierścieniem, w którym podwójne wiązanie może przyjąć konfigurację *trans*. Związek ten można otrzymać według następującego schematu:

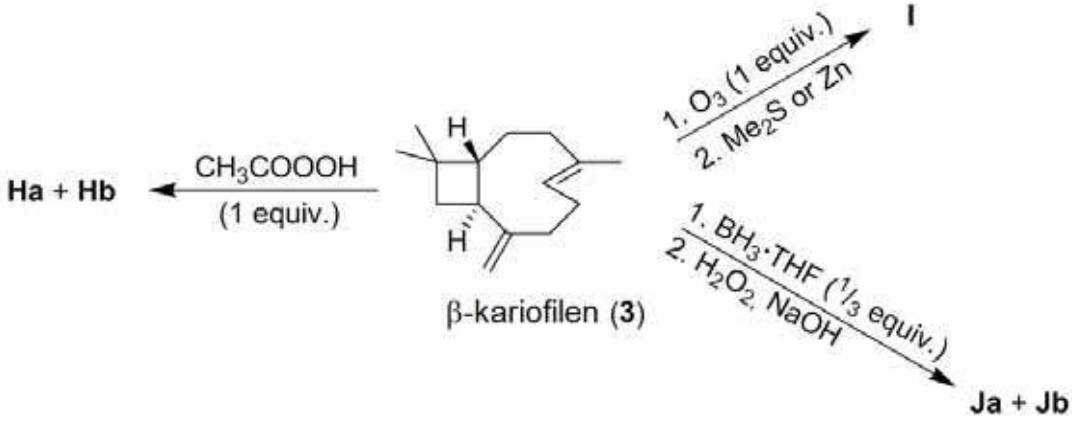


8.2 Narysuj wzór odczynnika **E** i związków pośrednich **F** i **G**, uwzględniając ich właściwą stereochemię. W przypadku związków **F** i **G** opisz ich stereochemię wybierając jedno spośród następujących określeń: „achiralny", „pojedynczy enancjomer", „mieszanina racemiczna", „mieszanina diastereoizomerów".

8.3 Narysuj wzór strukturalny enancjomeru cykloalkenu **4**.



Dwa podwójne wiązania w β-kariofilenie wykazują różną reaktywność: podwójne wiązanie w pierścieniu (endocykliczne) jest bardziej reaktywne niż to drugie (egzocykliczne) wskutek naprężenia w pierścieniu.

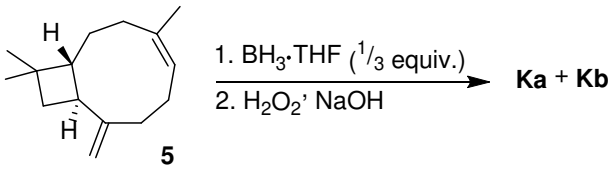


equiv. = równoważna molowo w stosunku do substratu ilość reagenta

eprasa.pl 5ae00aaa89

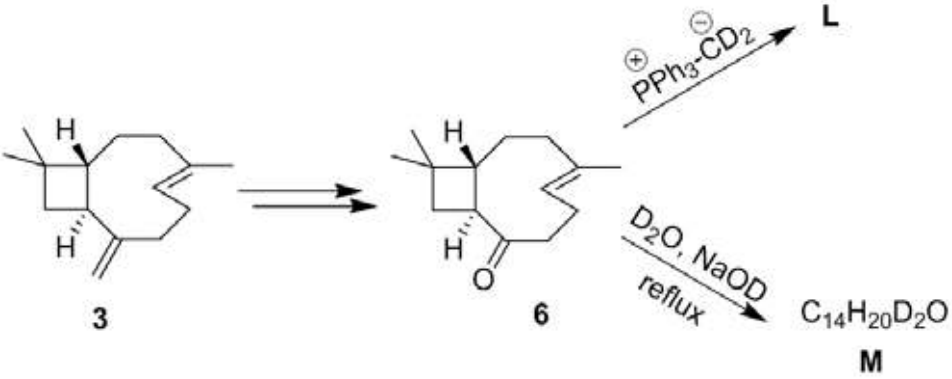
8.4 Narysuj wzory związków **Ha + Hb, I** oraz **Ja + Jb,** uwzględniając ich właściwą stereochemię. *Wskazówka:* **Ha + Hb** *oraz* **Ja + Jb** są parami diastereoizomerów.

Ciekawym faktem jest to, że reaktywność podwójnych wiązań ulega odwróceniu, gdy zamiast β-kariofilenu (**3**) użyje się izokariofilenu (**5**).



8.5 Narysuj wzory strukturalne związków **Ka** i **Kb**. *Wskazówka:* **Ka + Kb** *są parami diastereoizomerów.*

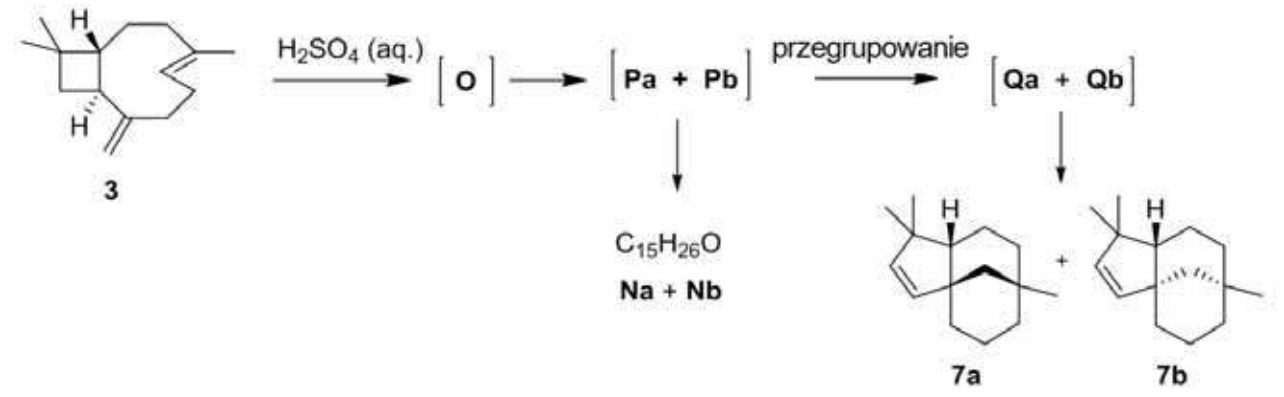
Znaczone izotopowo związki są nieocenionym narzędziem do badania mechanizmów reakcji, ustalania struktury oraz badań metodą spektroskopii mas albo NMR. Spójrzmy na syntezę niektórych znaczonych izotopowo analogów β-kariofilenu.



reflux = ogrzewanie mieszaniny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną

8.6 Narysuj wzory związków **L** oraz **M,** uwzględniając ich właściwą stereochemię.

β-Kariofilen (**3**) ulega katalizowanej kwasem cyklizacji, która prowadzi do skomplikowanej mieszaniny produktów. Wśród nich w największej ilości tworzą się pary diastereoizomerów **Na + Nb** oraz **7a + 7b.** Reakcja rozpoczyna się od protonowania bardziej reaktywnego wewnętrznego wiązania podwójnego z utworzeniem kationu **O**. Ten cyklizuje bez rozrywania pojedynczego wiązania węgiel-węgiel tworząc diastereomeryczne tricykliczne kationy **Pa** i **Pb**, które ulegają uwodnieniu tworząc docelowe alkohole **Na** i **Nb**. Alternatywnie, kationy **Pa** i **Pb** przegrupowują się z rozerwaniem pojedynczego wiązania węgiel-węgiel do kationów **Qa** i **Qb**, które ulegają deprotonowaniu tworząc związki **7a** i **7b**.



8.7 Narysuj wzory **trzech** związków pośrednich: **O, Pa, Qa** prowadzących do diastereomeru **7a,** uwzględniając ich właściwą stereochemię.

8.8 Narysuj wzory strukturalne diastereomerów **Na + Nb** (o wzorze sumarycznym $C_{15}H_{26}O$)**.**

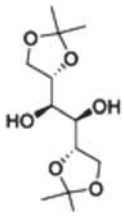
eprasa.pl 5ae00aaa89

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 7

7.1.

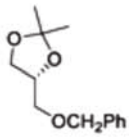
A $C_{12}H_{22}O_6$



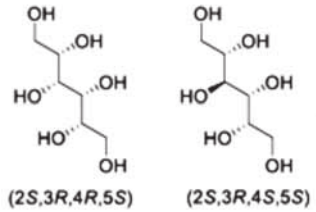
B

C

D

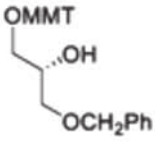


7.2.

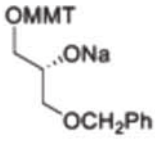


7.3.

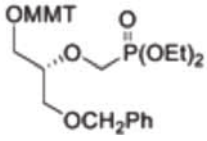
E $C_{30}H_{30}O_4$



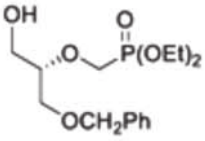
F



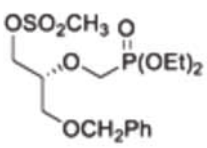
G



H



I

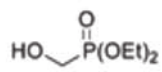


7.4.

J

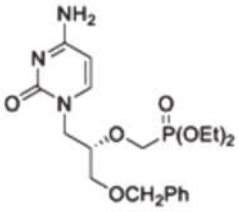
K

L

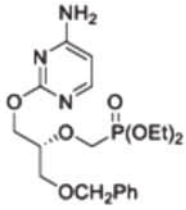


7.5.

M (75%)



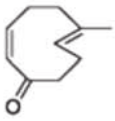
N (25%)



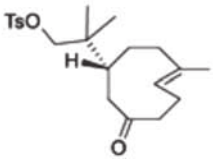
Zadanie 8

8.1.

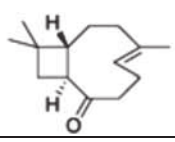
A $C_{10}H_{14}O$



B



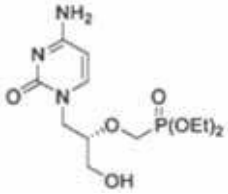
C



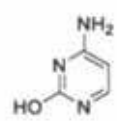
D

7.6.

O

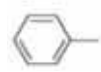


P



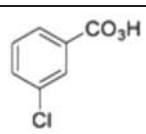
Q z cykloheksadienu

R z grupy zabezpieczającej

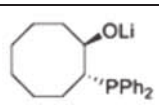


8.2.

E

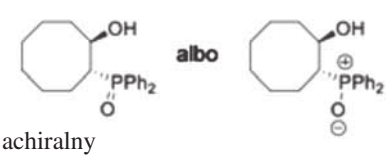


F



£ achiralny
£ pojedynczy enancjomer
S mieszanina racemiczna
£ mieszanina diastereoizomerów

G



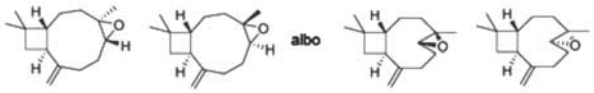
£ achiralny
£ pojedynczy enancjomer
S mieszanina racemiczna
£ mieszanina diastereoizomerów

eprasa.pl 5ae00aaa89

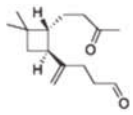
8.3.

8.4.

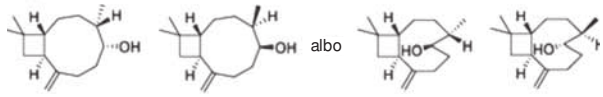
Ha + Hb



I

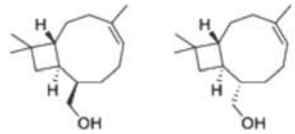


Ja + Jb



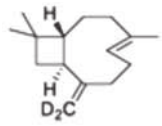
8.5.

Ka + Kb

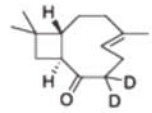


8.6.

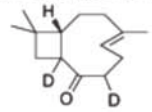
L



M $C_{14}H_{20}D_2O$

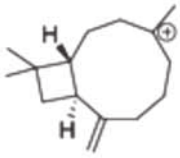


1/2 punktacji za wzór podany poniżej:

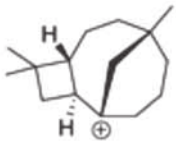


8.7.

O

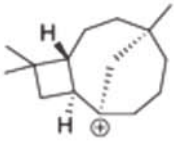


Pa



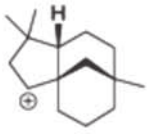
Pa

2/3 punktacji za wzór **Pb**:



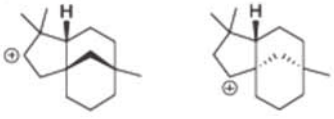
Pb

Qa



Qa

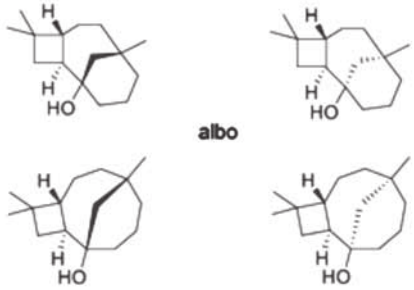
2/3 punktacji za wzór **Qa'** lub **Qb**:



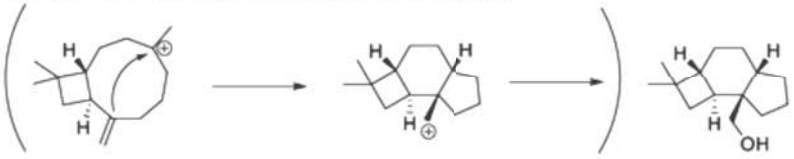
Qa' **Qb**

8.8.

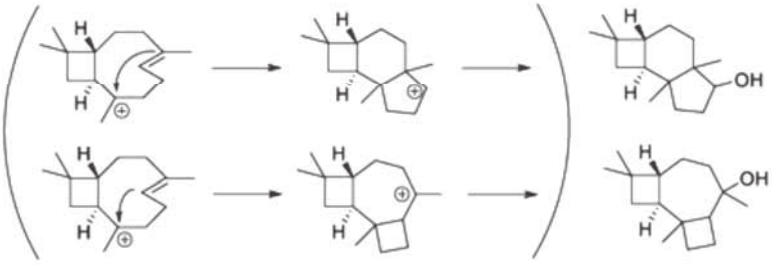
Na + Nb $C_{15}H_{26}O$



1/3 punktacji za tricykliczny produkt niewłaściwego ataku regioizomerycznego (2/3 punktacji jeśli narysowano dwa diastereoizomery):



1/6 punktacji za produkt ataku na niepoprawny karbokation pośredni (1/3 punktacji jeśli narysowano dwa diastereoizomery):



eprasa.pl 5ae00aaa89

Zadania z chemii dla szkół podstawowych.

Część VI.

Sole

Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Ewa Mączko, Zofia Brol, Maria Gogołowicz, Ewelina Szewczyk, Dominika Sadowska, Michał Kwiatkowski, Alicja Gierlotka, Katarzyna Czapla

1. Wzory i nazwy soli

1.1. Napisz wzory sumaryczne soli kwasów beztlenowych o podanych nazwach.

Przypomnienie:
We wzorze sumarycznym soli najpierw zapisuje się symbol metalu, a potem resztę kwasową.
Wzór soli ustala się na podstawie wartościowości metalu i reszty kwasowej.
Wartościowość reszty kwasowej jest równa liczbie atomów wodoru w cząsteczce kwasu.

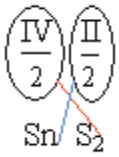
Przykład:

a) siarczek cyny(IV)

Najpierw zapisuje się symbol metalu – cyny Sn, a potem resztę kwasową – w tym przykładzie: S.
Nad symbolami cyny i siarki zapisuje się ich wartościowości:

IV II
Sn S

Dla zapisanych wartościowości szuka się największego wspólnego dzielnika – w tym przykładzie jest to liczba 2.
Wartościowości dzieli się przez wspólny dzielnik i wyniki dzielenia zapisuje się „na krzyż" cyframi arabskimi za symbolami pierwiastków u dołu.
IV : 2 = 2
II : 2 = 1 (cyfry „1" we wzorze sumarycznym nie zapisuje się)



Wzór sumaryczny siarczku cyny(IV): SnS_2

a) chlorek wapnia
b) chlorek cyny(IV)
c) chlorek litu
d) siarczek potasu
e) siarczek żelaza(II)
f) siarczek żelaza(III)

1.2. Napisz wzory sumaryczne soli kwasów tlenowych o podanych nazwach.

Przykład:

a) fosforan(V) cynku

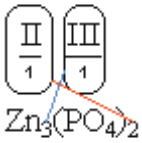
Fosforan(V) to sól kwasu fosforowego(V) o wzorze sumarycznym H_3PO_4. Resztą kwasową jest PO_4 i jest ona III-wartościowa (bo w cząsteczce tego kwasu są 3 atomy wodoru).
Cynk w związkach chemicznych jest II-wartościowy.
We wzorze sumarycznym soli najpierw zapisuje się symbol metalu – w tym przykładzie: cynku Zn, a potem resztę kwasową – w tym przykładzie: PO_4:

$ZnPO_4$

Nad symbolem cynku i resztą kwasową zapisuje się ich wartościowości:

II III
Zn PO_4

Dla zapisanych wartościowości szuka się największego wspólnego dzielnika – w tym przykładzie jest to liczba 1.
Wartościowości dzieli się przez wspólnydzielnik i wyniki dzielenia zapisuje się cyframi arabskimi „na krzyż" u dołu.
II : 1 = 2
III : 1 = 3
Resztę kwasową trzeba wziąć w nawias, ponieważ składa się z dwóch pierwiastków.



Wzór sumaryczny fosforanu(V) cynku: $Zn_3(PO_4)_2$

a) fosforan(V) chromu(III)
b) azotan(V) litu
c) azotan(V) wapnia
d) siarczan(VI) sodu
e) siarczan(VI) magnezu
f) siarczan(VI) żelaza(III)

1.3. Nazwij sole o podanych wzorach sumarycznych.

Przypomnienie:
Nazwa soli składa się z dwóch wyrazów.
Pierwszy wyraz pochodzi od nazwy kwasu – uwzględnia nazwę reszty kwasowej.
Dla soli kwasów beztlenowych ma zakończenie –ek (chlorek, siarczek), a dla soli kwasów tlenowych ma zakończenie –an (azotan(V), siarczan(VI), fosforan(V), węglan).
Drugi wyraz to nazwa metalu z uwzględnieniem jego wartościowości, jeżeli metal może przyjmować różne wartościowości w związkach chemicznych.

Przykład:

a) $FeCl_3$

eprasa.pl 5ae00aaa89

Nazwę soli podaje się „od tyłu” wzoru sumarycznego. Ta sól pochodzi od kwasu beztlenowego, dlatego w nazwie reszty kwasowej jest końcówka –ek.

$FeCl_3$ – chlorek żelaza

Należy ustalić wartościowość żelaza w podanej soli, ponieważ żelazo w związkach chemicznych może być II- lub III-wartościowe.
Cl – chlor, reszta kwasowa kwasu chlorowodorowego HCl jest I wartościowa.
Ustalając wzór sumaryczny związku korzysta się z równości iloczynów:

$$\overset{x}{Fe} \cdot \overset{I}{Cl_3}$$

$$x = I \cdot 3$$

$x = 3$, czyli żelazo w tym związku jest III-wartościowe.
Nazwa soli o wzorze sumarycznym $FeCl_3$: chlorek żelaza(III)

$FeCl_3$ – chlorek żelaza(III)

a) NaCl, b) K_2S, c) Al_2S_3, d) $Cu(NO_3)_2$, e) $Pb(NO_3)_4$, f) $CaSO_4$, g) $ZnCO_3$, h) $Al_2(CO_3)_3$, i) $Mg_3(PO_4)_2$,

2.Otrzymywanie soli w reakcji zobojętniania

2.1. Uzupełnij zapisy ogólne reakcji zobojętniania.
A) kwas + …….. → …… + woda
B) ……..…… + aniony wodorotlenkowe → cząsteczki wody
C) $H^+ + OH^-$ → ……

2.2. Uzupełnij zapisy równań reakcji zobojętniania oraz dobierz współczynniki stechiometryczne.
A) HCl + ……. → KCl + H_2O
B) ..... + $Ba(OH)_2$ → $BaSO_4$ + … H_2O
C) H_3PO_4 + … ..... → Na_3PO_4 + … H_2O
D) H_2S + … NaOH → ..... + …. .....
E) … HNO_3 + ... → $Ca(NO_3)_2$ + … .....

2.3. Do podanych cząsteczkowych równań reakcji zobojętniania podaj zapis jonowy pełny i jonowy skrócony.

Przykład:
2 HNO_3 + $Ba(OH)_2$ → $Ba(NO_3)_2$ + 2 H_2O
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
2 H^+ + 2 NO_3^- + Ba^{2+} + 2 OH^- → Ba^{2+} + 2 NO_3^- + 2 H_2O
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
2 H^+ + 2 OH^- → 2 H_2O
$H^+ + OH^-$ → H_2O

A) HNO_3 + KOH → KNO_3 + H_2O
B) H_2S + $Ba(OH)_2$ → BaS + 2 H_2O
C) $Ca(OH)_2$ + 2HCl → $CaCl_2$ + $2H_2O$
D) 2NaOH + H_2SO_4 → Na_2SO_4 + 2 H_2O
E) H_3PO_4 + 3LiOH → Li_3PO_4 + $3H_2O$

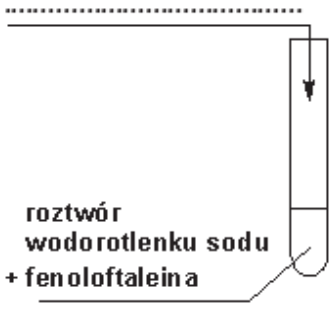
2.4. Napisz w formie cząsteczkowej, jonowej pełnej i jonowej skróconej równania reakcji zobojętniania.

Przykład:
kwas siarkowy(VI) + wodorotlenek sodu →
Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:
H_2SO_4 + 2 NaOH → Na_2SO_4 + 2 H_2O
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
2 H^+ + SO_4^{2-} + 2 Na^+ + 2 OH^- → 2 Na^+ + SO_4^{2-} + 2 H_2O
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
2 H^+ + 2 OH^- → 2 H_2O
$H^+ + OH^-$ → H_2O

A) kwas chlorowodorowy + wodorotlenek baru →
B) kwas azotowy(V) + wodorotlenek sodu →
C) kwas siarkowy(VI) + wodorotlenek potasu →
D) kwas siarkowodorowy + wodorotlenek litu →
E) kwas fosforowy(V) + wodorotlenek sodu →
F) kwas siarkowy(IV) + wodorotlenek litu →

2.5. Wskaż równanie reakcji zobojętniania.
A) 3 H^+ + PO_4^{3-} → H_3PO_4
B) $H^+ + OH^-$ → H_2O
C) Ca^{2+} + 2 OH^- → $Ca(OH)_2$
D) 2 Ag^+ + S^{2-} → Ag_2S

2.6. Uzupełnij schemat doświadczenia przedstawiającego reakcję zobojętniania. Wybierz odpowiedni odczynnik.
A. woda
B. roztwór kwasu siarkowego(VI)
C. roztwór wodorotlenku potasu
D. tlenek sodu



3. Otrzymywanie soli w reakcji tlenków metali z kwasami

3.1. Uzupełnij zapis ogólny przebiegu reakcji tlenku metalu z kwasem.
tlenek metalu + kwas → …… + woda

3.2. Uzupełnij równania reakcji otrzymywania soli przez działanie odpowiednim kwasem na tlenek metalu oraz dobierz współczynniki stechiometryczne.
A) ZnO + … ……. → $ZnCl_2$ + H_2O
B) BaO + ... → $BaSO_4$ + H_2O
C) Na_2O + ... → Na_2CO_3 + ..…
D) ….. + H_2SO_3 → K_2SO_3 + ...
E) Fe_2O_3 + … H_3PO_4 → … …… + … .....

eprasa.pl 5ae00aaa89

3.3. Napisz w formie cząsteczkowej, jonowej pełnej i jonowej skróconej równania reakcji tlenków metali z kwasami.

Przykład:
$Na_2O + HCl \rightarrow$
Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:
$Na_2O + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
$Na_2O + 2\ H^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ Na^+ + 2\ Cl^- + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
$Na_2O + 2\ H^+ \rightarrow 2\ Na^+ + H_2O$

A) $K_2O + H_2S \rightarrow$
B) $CaO + HNO_3 \rightarrow$
C) $MgO + H_2SO_4 \rightarrow$
D) $Na_2O + H_3PO_4 \rightarrow$

4. Reakcje wodorotlenków z tlenkami niemetali. Reakcje tlenków metali z tlenkami niemetali.

4.1. Uzupełnij tabelę według wzoru:

wzór tlenku kwasowego	nazwa tlenku	wzór odpowiedniej soli sodu	nazwa soli
SO_2	tlenek siarki-(IV)	Na_2SO_3	siarczan(IV) sodu
SO_3			siarczan(VI) sodu
N_2O_5		$NaNO_3$	
	tlenek węgla-(IV)	Na_2CO_3	
P_4O_{10}			fosforan(V) sodu

4.2. Uzupełnij tabelę według wzoru:

wzór tlenku niemetalu	Wzór wodorotlenku	wzór soli
SO_2	KOH	K_2SO_3
SO_3	$Ca(OH)_2$	
N_2O_5		$LiNO_3$
		$BaCO_3$
P_4O_{10}		$Ca_3(PO_4)_2$
CO_2	KOH	

Informacja do zadania 4.3
Sole kwasów tlenowych można otrzymać w reakcji wodorotlenków (zasad) z niektórymi tlenkami niemetali (tlenkami kwasowymi).
Reakcja ta przebiega wg schematu:
wodorotlenek + tlenek niemetalu → *sól* + *woda*
(zasada) (tlenek kwasowy)
Sole kwasów tlenowych można też otrzymać w reakcji tlenku metalu (tlenku zasadowego) z odpowiednim tlenkiem niemetalu (tlenkiem kwasowym).
Jest to reakcja syntezy. Przebiega wg schematu:
tlenek metalu + tlenek niemetalu → sól
(tlenek zasadowy) (tlenek kwasowy)

4.3. Uzupełnij równania reakcji i dobierz współczynniki stechiometryczne.
$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow$ ..... + ...
$NaOH + SO_2 \rightarrow$ ..... + ...
$KOH + N_2O_5 \rightarrow$ ..... + ...
$KOH + SO_3 \rightarrow$ ..... + ...
$NaOH + P_4O_{10} \rightarrow$ ..... + ...

4.4. Uzupełnij równania reakcji i dobierz współczynniki stechiometryczne.
$CaO + CO_2 \rightarrow$ .....
$K_2O + SO_2 \rightarrow$ .....
$MgO + N_2O_5 \rightarrow$ .....
$BaO + SO_3 \rightarrow$ .....
$Na_2O + P_4O_{10} \rightarrow$ .....

4.5. Uzupełnij równania reakcji i dobierz współczynniki stechiometryczne.
CaO + ... → $CaSO_3$
..... + SO_3 → $Na_2SO_4 + H_2O$
..... + SO_2 → $MgSO_3$
MgO + ... → $MgSO_4$
$Ca(OH)_2 + SO_2$ → ..... + ...
KOH + ... → K_2CO_3 + ...
Na_2O + ... → Na_2SO_3
$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow$ ..... + ...
K_2O + ... → K_3PO_4
..... + $N_2O_5 \rightarrow Ca(NO_3)_2$
..... + $CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$ + ... H_2O

4.6. Które z wymienionych poniżej substancji mogą ze sobą reagować?
K , K_2O , KOH , CO , CO_2 , SO_2
Napisz odpowiednie (cztery) równania reakcji chemicznych.

4.7. Spośród metod otrzymywania soli wskaż tę, która **nie może** być zastosowana do otrzymywania siarczanu(VI) potasu.
a) metal + kwas
b) tlenek metalu + tlenek niemetalu
c) metal + niemetal
d) wodorotlenek + tlenek niemetalu.

5. Reakcje strącania osadów

5.1. Korzystając z tabeli rozpuszczalności, podkreśl wzory soli słabo rozpuszczalnych w wodzie:
$NaCl$, $AgCl$, CuS, $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4, $BaSO_4$, Na_2CO_3, $MgCO_3$

5.2. Dobierz współczynniki w następujących równaniach reakcji strącania:
a) … $HI + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbI_2\downarrow$ + … HNO_3
b) … K_3PO_4 + … $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow$ +… KOH
c) … $AgNO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Ag_2SO_3\downarrow$ + … $NaNO_3$

eprasa.pl 5ae00aaa89

5.3. Spośród podanych odczynników, wybierz i podkreśl te, z których można otrzymać następujące sole:

a) $ZnCO_3\downarrow$

Odczynniki do wyboru: $BaCO_3$, Na_2CO_3, $ZnCl_2$, $ZnSO_3$, NaCl, H_2O

b) $CuS\downarrow$

Odczynniki do wyboru: $Cu(OH)_2$, $Cu(NO_3)_2$, NaCl, K_2S, ZnS, H_2O

5.4. Jeden ze sposobów otrzymywania soli przebiega według schematu:

sól I + sól II → sól III ↓ + sól IV

Uzupełnij równania reakcji otrzymywania soli zapisane w postaci cząsteczkowej, jonowej i jonowej skróconej. Pamiętaj o współczynnikach stechiometrycznych!

a) $ZnCl_2 + Na_2S \rightarrow ZnS\downarrow + \ldots\ldots\ldots$

$Zn^{2+} + \ldots. Cl^- + \ldots.. Na^+ + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow + \ldots..\ldots + \ldots\ldots$

$Zn^{2+} + \ldots.. \rightarrow ZnS\downarrow$

b) $\ldots\ldots + K_2CO_3 \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow + \ldots\ldots$

$2\ Ag^+ + 2\ NO_3^- + \ldots\ldots + \ldots\ldots \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow + 2\ K^+ + 2\ NO_3^-$

$\ldots\ldots + \ldots\ldots \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow$

c) $\ldots\ldots + \ldots\ldots \rightarrow CuSO_3\downarrow + \ldots\ldots$

$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Mg^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow + \ldots\ldots + \ldots\ldots$

$\ldots\ldots + \ldots\ldots \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow$

5.5. Dokończ równania reakcji w postaci cząsteczkowej:

a) $BaCl_2 + CuSO_4 \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow + \ldots\ldots\ldots$

b) $ZnBr_2 + Na_2S \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow + 2\ \ldots\ldots\ldots$

c) $HI + AgNO_3 \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow + \ldots\ldots\ldots$

d) $Ba(OH)_2 + K_2CO_3 \rightarrow \ldots\ldots\ldots\downarrow + 2\ \ldots\ldots$

e)

ODPOWIEDZI:

1. Wzory i nazwy soli

1.1 a) $CaCl_2$ b) $SnCl_4$ c) LiCl d) K_2S e) FeS f) Fe_2S_3

1.2 a) $CrPO_4$ b) $LiNO_3$ c) $Ca(NO_3)_2$ d) Na_2SO_4 e) $MgSO_4$ f) $Fe_2(SO_4)_3$

1.3 a) chlorek sodu b) siarczek potasu c) siarczek glinu d) azotan(V) miedzi(II)

e) azotan(V) ołowiu(IV) f) siarczan(VI) wapnia

g) węglan cynku h) węglan glinu i) fosforan(V) magnezu

2. Reakcja zobojętniania

2.1

A) kwas + zasada (wodorotlenek) → sól + woda

B) kationy wodoru + aniony wodorotlenkowe → obojętne cząsteczki wody

C) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

2.2.

A) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$

B) $H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 + 2\ H_2O$

C) $H_3PO_4 + 3\ NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3\ H_2O$

D) $H_2S + 2\ NaOH \rightarrow Na_2S + 2\ H_2O$

E) $2\ HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2\ H_2O$

2.3.

A) *Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:*

$H^+ + NO_3^- + K^+ + OH^- \rightarrow K^+ + NO_3^- + H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

B) *Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:*

$2\ H^+ + S^{2-} + Ba^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Ba^{2+} + S^{2-} + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$2\ H^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

C) *Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:*

$2\ H^+ + 2\ Cl^- + Ca^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Ca^{2+} + 2\ Cl^- + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$2\ OH^- + 2\ H^+ \rightarrow 2\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

D) *Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:*

$2\ Na^+ + 2\ OH^- + 2\ H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 2\ Na^+ + SO_4^{2-} + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$OH^- + 2\ H^+ \rightarrow 2\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

E) *Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:* $3\ H^+ + PO_4^{3-} + 3\ Li^+ + 3\ OH^- \rightarrow 3\ Li^+ + PO_4^{3-} + 3\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$3\ H^+ + 3\ OH^- \rightarrow 3\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

2.4.

A) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*

$2\ HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:

$2\ H^+ + 2\ Cl^- + Ba^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Ba^{2+} + 2\ Cl^- + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$2\ H^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

B) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*

$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:

$H^+ + NO_3^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

C) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*

$H_2SO_4 + 2\ KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:

$2\ H^+ + SO_4^{2-} + 2\ K^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ K^+ + SO_4^{2-} + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$2\ H^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

D) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*

$H_2S + 2\ LiOH \rightarrow Li_2S + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:

$2\ H^+ + S^{2-} + 2\ Li^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Li^+ + S^{2-} + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$2\ H^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

E) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*

$H_3PO_4 + 3\ NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:

$3\ H^+ + PO_4^{3-} + 3\ Na^+ + 3\ OH^- \rightarrow 3\ Na^+ + PO_4^{3-} + 3\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

$3\ H^+ + 3\ OH^- \rightarrow 3\ H_2O\ (H^+ + OH^- \rightarrow H_2O)$

F) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*

$H_2SO_3 + 2\ LiOH \rightarrow Li_2SO_3 + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:

$2\ H^+ + SO_3^{2-} + 2\ Li^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Li^+ + SO_3^{2-} + 2\ H_2O$

Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:

eprasa.pl 5ae00aaa89

$2\ H^+ + 2\ OH^- \rightarrow 2\ H_2O$ ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$)
2.5 B
2.6 B

3. Otrzymywanie soli w reakcji tlenków metali z kwasami
3.1 tlenek metalu + kwas → sól + woda
3.2
A) $ZnO + 2\ HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$
B) $BaO + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O$
C) $Na_2O + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$
D) $K_2O + H_2SO_3 \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$
E) $Fe_2O_3 + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ FePO_4 + 3\ H_2O$
3.3
A) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*
$K_2O + H_2S \rightarrow K_2S + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
$K_2O + 2\ H^+ + S^{2-} \rightarrow 2\ K^+ + S^{2-} + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
$K_2O + 2\ H^+ \rightarrow 2\ K^+ + H_2O$
B) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*
$CaO + 2\ HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
$CaO + 2\ H^+ + 2\ NO_3^- \rightarrow Ca^{2+} + 2\ NO_3^- + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
$CaO + 2\ H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$
C) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*
$MgO + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
$MgO + 2\ H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
$MgO + 2\ H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2O$
D) *Równanie reakcji w formie cząsteczkowej:*
$3\ Na_2O + 2\ H_3PO_4 \rightarrow 2\ Na_3PO_4 + 3\ H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej pełnej:
$3\ Na_2O + 6\ H^+ + 2\ PO_4^{3-} \rightarrow 6\ Na^+ + 2\ PO_4^{3-} + 3\ H_2O$
Równanie reakcji w formie jonowej skróconej:
$3\ Na_2O + 6\ H^+ \rightarrow 6\ Na^+ + 3\ H_2O$
lub: $Na_2O + 2\ H^+ \rightarrow 2\ Na^+ + H_2O$

4. Reakcje wodorotlenków z tlenkami niemetali. Reakcje tlenków metali z tlenkami niemetali.
4.1.

wzór tlenku kwasowego	nazwa tlenku	wzór odpowiedniej soli sodu	nazwa soli
SO_2	tlenek siarki(IV)	Na_2SO_3	siarczan(IV) sodu
SO_3	tlenek siarki(VI)	Na_2SO_4	siarczan(VI) sodu
N_2O_5	tlenek azotu(V)	$NaNO_3$	azotan(V) sodu
CO_2	tlenek węgla(IV)	Na_2CO_3	węglan sodu
P_4O_{10}	tlenek fosforu(V)	Na_3PO_4	fosforan(V) sodu

4.2

wzór tlenku niemetalu	wzór wodorotlenku	wzór soli
SO_2	KOH	K_2SO_3
SO_3	$Ca(OH)_2$	$CaSO_4$
N_2O_5	$LiOH$	$LiNO_3$
CO_2	$Ba(OH)_2$	$BaCO_3$
P_4O_{10}	$Ca(OH)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$
CO_2	KOH	K_2CO_3

4.3. $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$,
$2\ NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$
$2\ KOH + N_2O_5 \rightarrow 2\ KNO_3 + H_2O$,
$2\ KOH + SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$
$12\ NaOH + P_4O_{10} \rightarrow 4\ Na_3PO_4 + 6\ H_2O$
4.4. $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$,
$K_2O + SO_2 \rightarrow K_2SO_3$,
$MgO + N_2O_5 \rightarrow Mg(NO_3)_2$
$BaO + SO_3 \rightarrow BaSO_4$,
$6\ Na_2O + P_4O_{10} \rightarrow 4\ Na_3PO_4$
4.5. $CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3$,
$2\ NaOH + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$,
$MgO + SO_2 \rightarrow MgSO_3$
$MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$,
$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$,
$2\ KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$
$Na_2O + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3$,
$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$,
$6\ K_2O + P_4O_{10} \rightarrow 4\ K_3PO_4$
$CaO + N_2O_5 \rightarrow Ca(NO_3)_2$,
$2\ NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$
4.6.
A) $\mathbf{K_2O} + \mathbf{SO_2} \rightarrow K_2SO_3$
B) $\mathbf{K_2O} + \mathbf{CO_2} \rightarrow K_2CO_3$
C) $2\ \mathbf{KOH} + \mathbf{CO_2} \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$
D) $2\ \mathbf{KOH} + \mathbf{SO_2} \rightarrow K_2SO_3 + H_2O$
4.7. c)

5. Reakcje strącania osadów
5.1. NaCl, <u>AgCl</u>, <u>CuS</u>, $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4, <u>$BaSO_4$</u>, Na_2CO_3, <u>$MgCO_3$</u>
5.2 a) $2\ HI + Pb(NO_3)_2 \rightarrow PbI_2 + 2\ HNO_3$
b) $2\ K_3PO_4 + 3\ Ba(OH)_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6\ KOH$
c) $2\ AgNO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Ag_2SO_3\downarrow + 2\ NaNO_3$
5.3 a) $BaCO_3$, <u>Na_2CO_3</u>, <u>$ZnCl_2$</u>, $ZnSO_3$, NaCl, <u>H_2O</u>
b) $Cu(OH)_2$, <u>$Cu(NO_3)_2$</u>, NaCl, <u>K_2S</u>, ZnS, <u>H_2O</u>
5.4
a) $ZnCl_2 + Na_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2\ NaCl$
$Zn^{2+} + 2\ Cl^- + 2\ Na^+ + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow + 2\ Na^+ + 2\ Cl^-$
$Zn^{2+} + S^{2} \rightarrow ZnS\downarrow$
b) $2\ AgNO_3 + K_2CO_3 \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow + 2\ KNO_3$
$2\ Ag^+ + 2\ NO_3^- + 2\ K^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow + 2K^+ + 2\ NO_3^-$
$2\ Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3\downarrow$
c) $CuSO_4 + MgSO_3 \rightarrow CuSO_3\downarrow + MgSO_4$
$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Mg^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow CuSO_3\downarrow + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$
$Cu^{2+} + SO_3^{2-} \rightarrow CuSO_3\downarrow$
5.5
a) $BaCl_2 + CuSO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + CuCl_2$
b) $ZnBr_2 + Na_2S \rightarrow ZnS\downarrow + 2\ NaBr$
c) $HI + AgNO_3 \rightarrow AgI\downarrow + HNO_3$
d) $Ba(OH)_2 + K_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2\ KOH$

mgr inż. Ewa Trybalska, II LO w Gliwicach, doradca metodyczny ds. chemii
mgr Zbigniew Gawron, I LO i SP nr 6 w Gliwicach
mgr inż. Ewa Mączko, I LO w Gliwicach
mgr Zofia Brol, SP nr 6 w Gliwicach
mgr Maria Gogołowicz, SP nr 19 w Gliwicach
mgr Ewelina Szewczyk, SP nr 39 w Gliwicach
mgr inż. Dominika Sadowska, SP Filomata w Gliwicach
mgr inż. Michał Kwiatkowski, I LO w Gliwicach, SP nr 6 w Gliwicach
mgr Alicja Gierlotka, SP nr 1 w Gliwicach, SP nr 5 w Pyskowicach
mgr Katarzyna Czapla, I LO w Gliwicach

eprasa.pl 5ae00aaa89

Chemia związków metaloorganicznych

W chemii organicznej wykorzystuje się wiele różnorodnych reakcji. Poza ich zastosowaniem laboratoryjnym, często stosowane są też na skalę przemysłową. Jednak nie wszystkie reakcje prowadzone w typowy, tradycyjny sposób znany z zakresu chemii organicznej na poziomie szkoły średniej są dostatecznie wydajne dla procesów prowadzonych na szeroką skalę.

Joanna Kurek

Tradycyjne reakcje znane w chemii organicznej bazują na reaktywności różnorodnych grup funkcyjnych. Współcześnie możliwe jest przeprowadzenie reakcji związków organicznych, których grupy funkcyjne w chemii organicznej traktuje się jako mało reaktywne lub wręcz niereaktywne. Stało się to możliwe dzięki wynalezionym, zwłaszcza w ostatnich dziesięcioleciach, różnorodnym związkom chemicznym, które sprawiają, że dotychczas niereaktywne grupy funkcyjne są zdatne do wytworzenia nowych wiązań węgiel-węgiel.

Obecnie w chemii organicznej dużą rolę odgrywają różne metale. Wiele procesów prowadzonych jest z zastosowaniem złożonych reakcji, między innymi z wykorzystaniem *związków metaloorganicznych*. Stanowią one obszerną grupę związków organicznych zawierających określone grupy funkcyjne, w których w odpowiedniej reakcji do cząsteczek wprowadzany jest metal np. magnez, miedź, rtęć, ołów, glin, cyna, żelazo, ruten, nikiel, pallad, platyna, kobalt, cyrkon, molibden, chrom, mangan, cynk, lit czy sód oraz wiele innych z wytworzeniem wiązania węgiel-metal; przykłady zamieszczono na Rysunku 1.

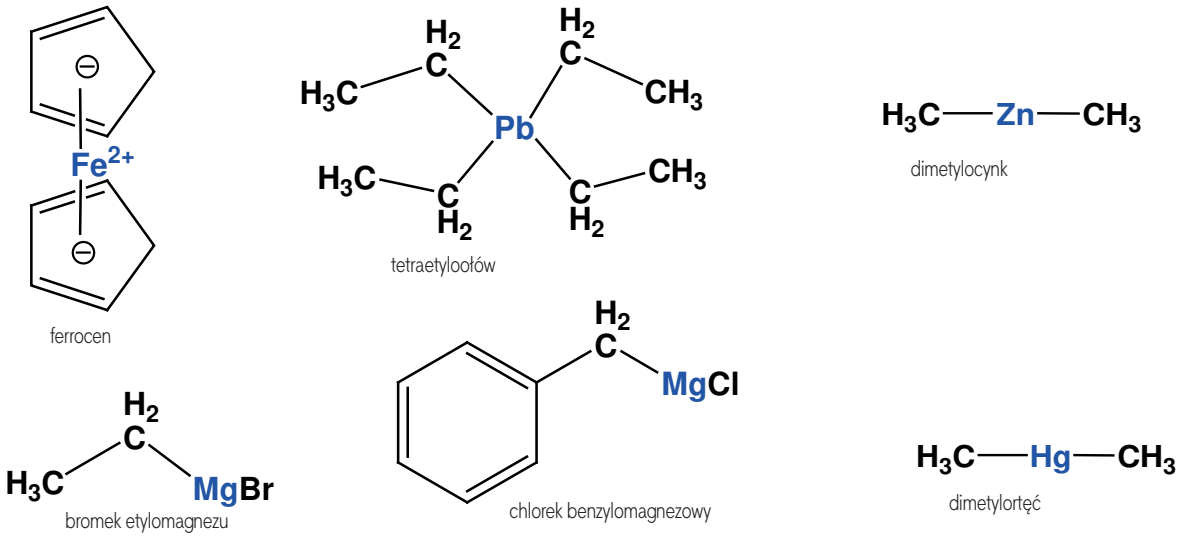
Związki metaloorganiczne zbudowane są z *centrum metalicznego*, którym jest jeden bądź kilka atomów (jonów) metalu, a także z otaczających to centrum ligandów, którymi mogą być pojedyncze atomy niemetalu (np. Cl, Br, I) oraz różnorodne grupy organiczne i nieorganiczne. Natomiast grupami organicznymi są różnego rodzaju grupy alkilowe i arylowe oraz bardziej złożone np. jony: cyklopentadienylowe i cykloheptatrienylowe. W przypadku nieorganicznych grup wymienić należy między innymi: CO (karbonylki), CN (cyjanki) wśród grup organicznych: PR_3, NR_3, OR_2, SR_2, NCR, CNR (gdzie R to grupa alkilowa bądź arylowa).

Związki te przyjmują nazwę od metalu wchodzącego w ich skład i mogą to być, np.: magnezoorganiczne (np. bromek etylomagnezu, chlorek benzylomagnezowy $C_6H_5CH_2MgBr$, Rys.1), cynkoorganiczne (np. dimetylocynk $(CH_3)_2Zn$), związki litoorganiczne (np. butylolit $CH_3CH_2CH_2CH_2Li$), sodoorganiczne (np. etylosód CH_3CH_2Na), rtęcioorganiczne (np. chlorek fenylortęci C_6H_5HgCl), ołowioorganiczne (np. tetraetyloołów $(CH_3CH_2)_4Pb$), glinoorganiczne (np. trimetyloglin $[(CH_3)_3Al]_2$, występujący w postaci dimeru). Do pierwiastków tworzących związki metaloorganiczne zalicza się oprócz wymienionych już wyżej metali także półmetale i niemetale o niskiej elektroujemności np. bor, krzem.

Właściwości związków metaloorganicznych. Informacje ogólne.

Reaktywność związków metaloorganicznych oraz ich właściwości fizyczne uzależnione są od charakteru

eprasa.pl 5ae00aaa89



Rysunek 1. Przykładowe związki metaloorganiczne.

wiązania węgiel-metal i na tej podstawie dokonuje się klasyfikacji tych związków. Mogą w nich występować wiązania jonowe lub silnie spolaryzowane, gdy w wiązaniu węgiel-metal, metalem jest lit, sód, potas, magnez. Wiązania kowalencyjne powstają przy połączeniach węgiel-metal, kiedy ów metal jest np. cyną, glinem, rtęcią czy ołowiem.

Najaktywniejszymi związkami metaloorganicznymi są te z wiązaniem jonowym. Otrzymuje się je działając metalem (w formie rozdrobnionej: wiórki lub pył, np. wiórki magnezowe, pył cynkowy) na odpowiednie fluorowcopochodne (czyli związki organiczne zawierające atom halogenowca: Cl, Br, I) albo poprzez wymianę pojedynczą (wypieranie metalu mniej aktywnego przez bardziej aktywny ze związku metaloorganicznego), przykłady tego typu reakcji podane są w dalszej części opracowania.

Odczynniki metaloorganiczne wytworzyć można w różnorodnych reakcjach, przy czym niektóre z nich są trwałe i można je zwyczajnie przechowywać w butelkach w laboratorioum, a inne wytwarzają się jedynie w środowisku reakcji (*in situ)* i nie są możliwe do wydzielenia poza kolbą reakcyjną. Związki metaloorganiczne są na ogół cieczami lub ciałami stałymi, choć bywają tez gazami. Dobrymi rozpuszczalnikami tych związków są np.: eter (dietylowy i tetrahydrofuran – THF), alkohole, toluen.

Do związków metaloorganicznych zalicza się też metaloceny. Pierwszym z tej dużej grupy związków był otrzymany w 1827 roku przez Zeise'a hydrat chloroetylenoplatynian potasu $K[PtCl_3(H_2C{=}CH_2)] \cdot H_2O$. Do rozwoju chemii związków metaloorganicznych przyczyniły się badania Barbiera i Grignarda. W 1951 odkryto ferrocen ($Fe(C_5H_5)_2$, bis(cyklopentadienylo)żelazo, Rys.1), a w kolejnym roku ustalono jego budowę. Do ciekawych związków metaloorganicznych należą także: $Co(CO)_2C_5H_6$, $Cr(CO)_3C_6H_6$, $Pd(PPh_3)_4$ (Ph – grupa fenylowa), $Rh(PPh_3)_2H_2Cl$.

Krótki przegląd reakcji związków metaloorganicznych

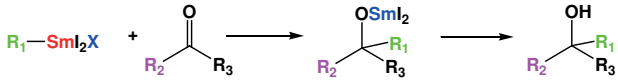
Wymienione związki metaloorganiczne oraz wiele innych umożliwiają zaangażowanie różnych związków organicznych w reakcje, które wcześniej były niemożliwe do przeprowadzenia. Reakcja Grignarda polega na wytworzeniu w pierwszej kolejności odpowiedniego halogenku alkilo/arylomagnezu, a następnie poddanie go właściwej reakcji ze związkiem organicznym, np. aldehydem lub ketonem (bardziej szczegółowo zostanie to opisane w dalszej części). Reakcja Barbiera jest nieco podobna do reakcji Grignarda, gdyż stosowany jest również metal (magnez – jak w przypadku reakcji Grignarda oraz samar, bar, cynk, glin, ind i cyna), halogenek alkilu/arylu i odpowiedni związek organiczny, np. z grupą karbonylową. Różnicą jest to, że wszystkie reagenty mieszane są równocześnie i związek metaloorganiczny wytwarza się *in situ* w takiej mieszaninie reakcyjnej. Produktami reakcji Barbiera najczęściej są alkohole, a ich przykłady zestawiono na Rys. 2 (podano wyłącznie organiczne produkty reakcji bez produktów ubocznych).

Reakcja Hecka (także wybitnego chemika) umożliwia addycję nukleofilową do alkenu, związku pozbawionego aktywnych grup funkcyjnych, dzięki zastosowaniu katalizatora palladowego – octanu palladu, $Pd(OAc)_2$ (gdzie Ac to grupa acetylowa $-COCH_3$) (Rysunek 3a). Inną ciekawą reakcją, Pausona-Khanda, jest zastosowanie odpowiedniego karbonylku kobaltu $Co_2(CO)_8$ wraz z alkenem i alkinem (dwa węglowodory bez reaktywnych grup funkcyjnych), co stwarza daje możliwość uzyskania pięcioczłonowego cyklicznego układu, (Rysunek 3b).

Natomiast w reakcji Sonogashiry halogenków arylowych lub winylowych z terminalnymi alkinami stosując pallad (w formie kompleksu) i jodek miedzi(I) jako kokatalizator, można otrzymać produkt sprzęgania (Rysunek 3c). Reakcje te bez zastosowania odpowiednich metali nie będą zachodziły Rysunek 3d pokazuje wymianę

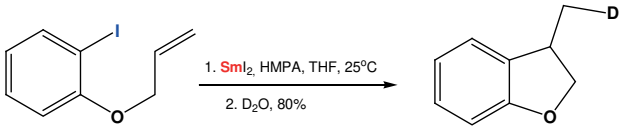
eprasa.pl 5ae00aaa89

a) ogólny schemat reakcji z użyciem jodku samaru(II) dla związków karbonylowych

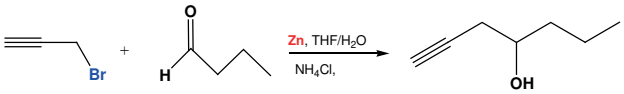


X - halogen Cl, Br, I

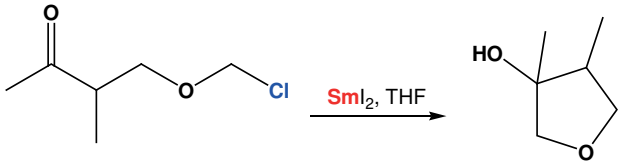
b) cyklizacja alkenów z użyciem jodku samaru(II) – przykład przedstawia wprowadzenie atomu deuteru do cząsteczki



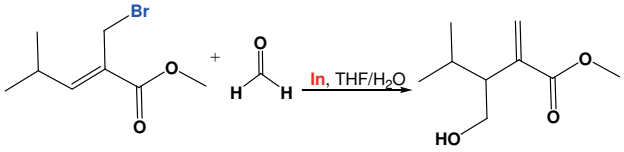
c) reakcja bromku propargilu z butanalem w obecności metalicznego cynku



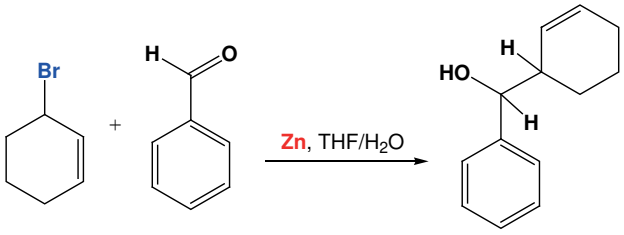
d) wewnątrzcząsteczkowa reakcja Barbiera z jodkiem samaru(II)



e) reakcja bromku związku organicznego z ugrupowaniem allilowym z formaldehydem w obecności pyłu indowego



f) reakcja bromku związku organicznego z ugrupowaniem allilowym z benzaldehydem w obecności pyłu cynkowego



Rysunek 2. Przykłady reakcji Barbiera z zastosowaniem różnych metali.

Sn na Li w cząsteczkach związków organicznych, przy czym związek cynoorganiczny pod działaniem katalizatora palladowego wobec bromku alkilu tworzy taki sam produkt reakcji jak związek litoorganiczny pod działaniem takiego samego bromku alkilu.

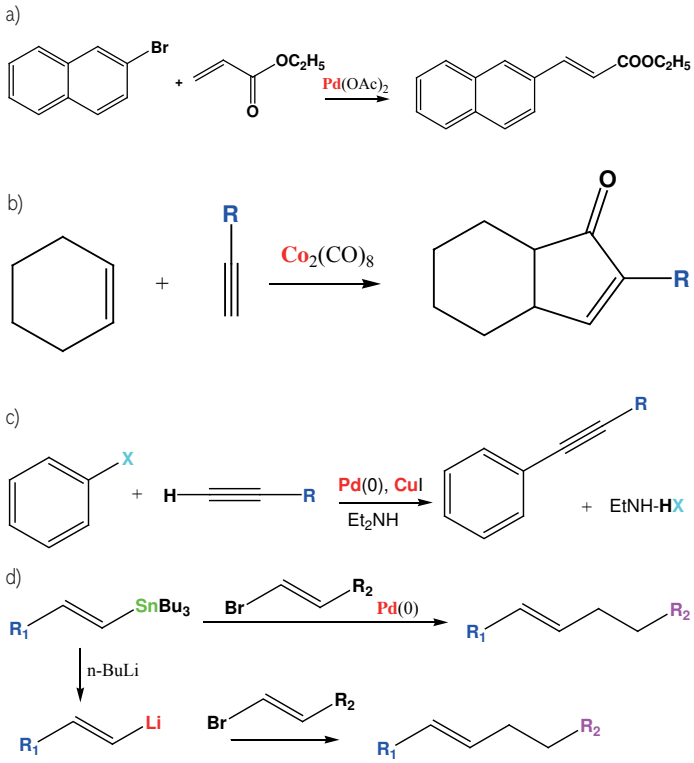
W niniejszym opracowaniu zostanie opisana tylko część ze znanych związków metaloorganicznych, czyli związki **magnezoorganiczne, litoorganiczne, sodoorganiczne, cynkoorganiczne i miedzioorganiczne**.

Związki magnezoorganiczne

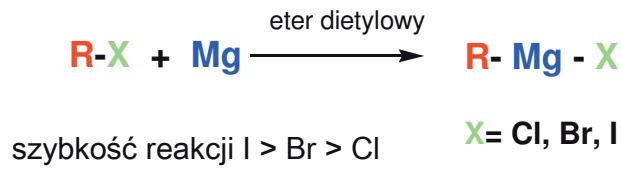
Najczęściej omawianymi w kursach chemii organicznej, a także stosowanymi w syntezie organicznej związkami metaloorganicznymi są *związki magnezoorganiczne* tzw. związki Grignarda. W swojej budowie zawierają przynajmniej jedno bezpośrednie wiązanie węgiel-magnez C-Mg. Nazwa pochodzi od nazwiska ich odkrywcy Victora Grignarda, który za to osiągnięcie razem z Paulem Sabatierem, otrzymał w 1912 roku Nagrodę Nobla.

Ogólny wzór związków magnezoorganicznych przedstawiany jest jako RMgX, gdzie R jest dowolną grupą alkilową lub arylową, a X atomem chlorowca. Związki te są dogodnymi reagentami umożliwiającymi otrzymywanie różnorodnych alkoholi, co zostanie przedstawione w dalszej części opracowania.

Do przeprowadzenia syntezy *związku magnezoorganicznego* niezbędny jest odpowiedni halogenek (jodek, bromek lub chlorek) alkilu (arylu lub alkilu pierwszo-, drugo-, trzeciorzędowego), wiórki magnezowe oraz bezwodny rozpuszczalnik: eter dietylowy lub tetrahydrofuran (THF) (Rysunek 4.). W roztworach eterowych związki Grignarda występują w postaci kompleksów z rozpuszczalnikiem, w których atom magnezu koordynuje dwie cząsteczki eteru.

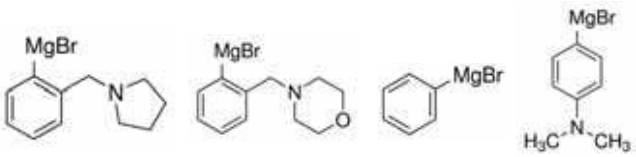


Rysunek 3. Przykładowe reakcje z wykorzystaniem związków metaloorganicznych

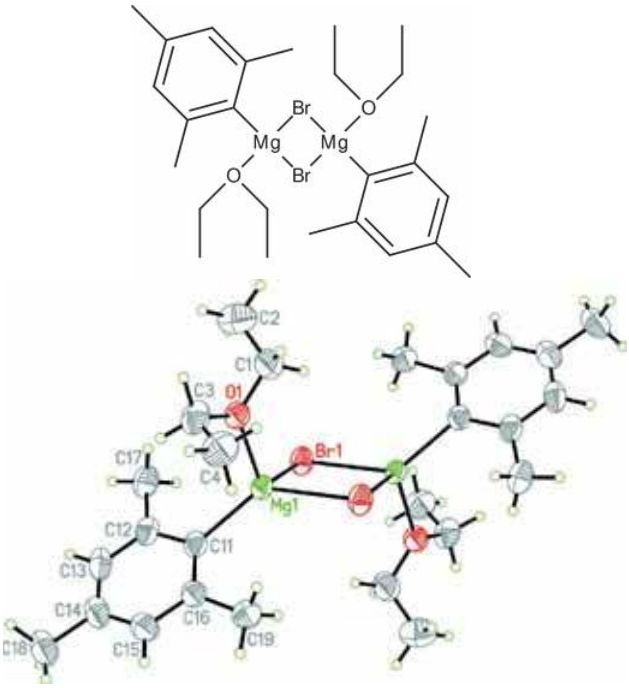


Rysunek 4. Schematyczny dobór reagentów stosowanych do otrzymania związków Grignagda: halogenek alkilu/arylu, magnez i eter dietylowy (rozpuszczalnik).

eprasa.pl 5ae00aaa89



Rysunek 5. Wzory strukturalne przykładowych związków magnezoorganicznych dostępnych komercyjnie

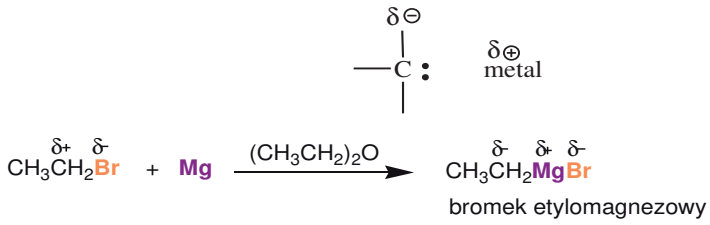


Rysunek 6. Odczynnik Grignarda $[Mg_2Br_2(C_9H_{11})_2(C_4H_{10}O)_2]$ i jego budowa przestrzenna (struktura krystalograficzna)

Związki magnezoorganiczne tworzą się *in situ* (w środowisku reakcji), przez co w znacznej większości przypadków nie ma możliwości ich wyodrębnienia i dokładnego zbadania ich budowy. Jednak w ostatnich latach otrzymano wiele stabilnych chemicznie związków Grignarda jak przykładowo: bromek etylomagnezowy, bromek fenylomagnezowy, bromek [2-(1-pyrrolidinylometylo)fenylo] magnezowy, bromek [2-(4-morpholinylometylo)fenylo] magnezowy, bromek 4-(*N*,*N*-dimetylo)anilinomagnezowy, które dostępne są komercyjnie w postaci roztworów w THF w firmie chemicznej Sigma-Aldrich (Rysunek 5).

Dla pewnych odczynników Grignarda o dość skomplikowanej chemicznie budowie udało się też w ostatnich latach określić ich budowę przestrzenną za pomocą analizy rentgenostrukturalnej np. $[Mg_2Br_2(C_9H_{11})_2(C_4H_{10}O)_2]$ (Rysunek 6).

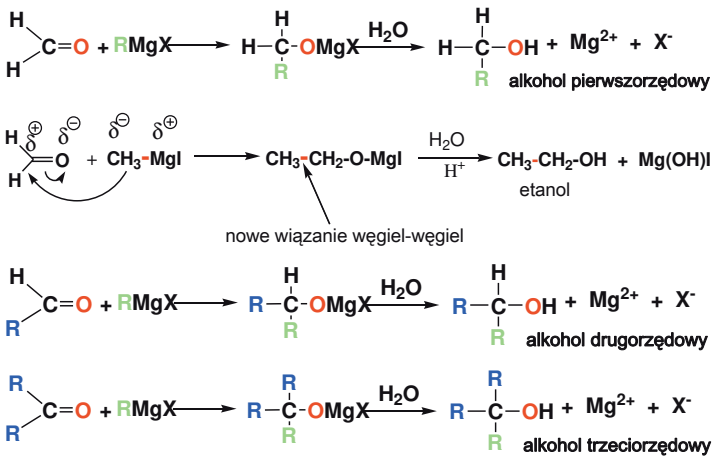
Zazwyczaj w cząsteczkach związków organicznych zawierających w swoich cząsteczkach heteroatom Y (O, N, F, Cl lub Br) wiązanie pomiędzy atomem węgla a heteroatomem C–Y lub C=Y jest spolaryzowane w kierunku heteroatomu C→Y, co związane jest z jego większą elektroujemnością niż atomu węgla. W związku z tym na atomie węgla pojawia się cząstkowy ładunek dodatni ($C^{\delta+}$), wobec czego jest on tzw. centrum elektrofilowym (ubogim w elektrony). Taki „dodatkowy składnik", jakim jest atom metalu w cząsteczce związku metaloorganicznego, wywołuje w cząsteczce związku organicznego specyficzny efekt powodując zmianę spolaryzowania cząsteczki tego związku.



Rysunek 7. Zmiana polarności atomu węgla po wprowadzeniu atomu magnezu do cząsteczki halogenku alkilu.

Reakcja otrzymywania związków metaloorganicznych przebiega zgodnie z określonym mechanizmem. W reakcjach tych atom magnezu zostaje przeniesiony od atomu węgla do atomu pierwiastka bardziej elektroujemnego. W przypadku *związków magnezoorganicznych* atom węgla tworzy wiązanie z atomem magnezu C–Mg, który ma niższą elektroujemność od atomu węgla, w wyniku czego wiązanie to jest spolaryzowane w kierunku atomu węgla C←Mg. Atom węgla w związku magnezoorganicznym jest wobec tego centrum nukleofilowym ($C^{\delta-}$) („bogatym" w elektrony). Zjawisko to jest nazywane „przebieguno-waniem", czyli odwróceniem polarności poszczególnych atomów w cząsteczce i obrazuje je Rysunek.7. Zmiana w polarności umożliwia zachodzenie reakcji ze związkami o charakterze elektrofilowym np. z grupami karbonylowymi (aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, bezwodniki kwasowe, estry, chlorki kwasowe), co nie jest możliwe w przypadku „zwykłych" halogenków alkilu.

Związki magnezoorganiczne wykazują się wysoką reaktywnością i poza tym, że ulegają addycji nukleofilowej do związków zawierających wiązanie podwójne: >C=C< lub >C=heteroatom< (związki z ugrupowaniem karbonylowym), to ulegają też reakcjom z iminami, nitrylami, ale nie ulegają reakcji ze związkami aromatycznymi. Wykazują wrażliwość na działanie tlenu (tworzą się wodoronadtlenki lub alkohole), więc często w trakcie

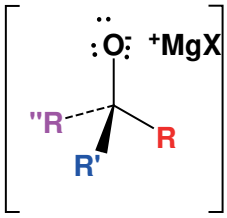


Rysunek 8. Otrzymywanie alkoholi o różnej rzędowości z zastosowaniem związków Grignarda oraz aldehydów i ketonów.

eprasa.pl 5ae00aaa89

prowadzenia reakcji z ich udziałem konieczne jest wyeliminowanie powietrza z układu reakcyjnego.

Do zastosowań odczynników Grignarda w syntezie organicznej należy tworzenie nowych wiązań węgiel-węgiel. Działając związkiem Grignarda - halogenkiem metylomagnezowym (np. jodkiem metylomagnezowym) na formalhehyd można otrzymać alkohol pierwszorzędowy – etanol, Rysunek 8.. Poniżej zaprezentowano schemat ogólny i, to jak zachodzi reakcja dla formaldehydu, innych aldehydów i ketonów, z wytworzeniem alkoholu o określonej rzędowości (Rysunek 8).

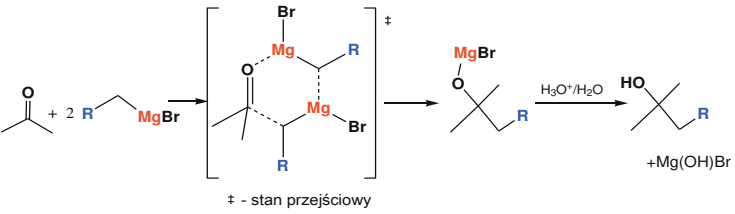


Rysunek 9. Produkt pośredni - alkoholan o strukturze tetraedrycznej.

Mechanizm powyższych reakcji polega na reakcji addycji nukleofilowej karboanionu R:⁻ pochodzacego z R:⁻⁺MgX. Addycja nukleofila R:⁻ prowadzi do utworzenia tetraedrycznego alkoholanu, który jest produktem pośrednim, co obrazuje Rysunek 9.

Addycja związku magnezoorganicznego do grupy karbonylowej przebiega zazwyczaj poprzez stan przejściowy o strukturze 6-członowego pierścienia, w którym udział biorą dwie cząsteczki związku magnezoorganicznego. Powstały związek przejściowy (R-O-Mg-X) jest dość silną zasadą. Zobojętnia się go za pomocą dowolnego silniejszego kwasu, np. wody.

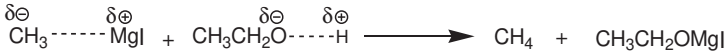
Zazwyczaj, w praktyce laboratoryjnej, reakcje z udziałem odczynnika Grignarda wymagają zastosowania nadmiaru tego odczynnika względem danego związku np. karbonylowego. W przypadku związków takich, jak bezwodniki kwasowe, estry i chlorki kwasowe w pierwszym etapie reakcji następuje addycja cząsteczki związku Grignarda do grupy karbonylowej, zgodnie z rozkładem ładunku w obu substratach. Zostaje wytworzony keton, który natychmiast reaguje z kolejną cząsteczką związku Grignarda, tworząc alkoholan i z powstałego alkoholanu uzyskuje się wolny alkohol na drodze hydrolizy. Uproszczony schemat tego procesu prezentuje Rysunek 10. W następnym etapie odłączeniu ulega sól podwójna magnezu (w przypadku bezwodników jest to halogenek alkilo/acylowomagnezowy) i powstaje cząsteczka ketonu.



Rysunek 10. Reakcja ketonu ze związkiem magnezoorganicznym

Związki magnezoorganiczne reagują z wodą jak silna zasada z silnym kwasem, w wyniku czego powstaje alkan. W tej reakcji można też otrzymywać deuterowane i trytowane odczynniki według poniższego schematu, (D, to deuter):

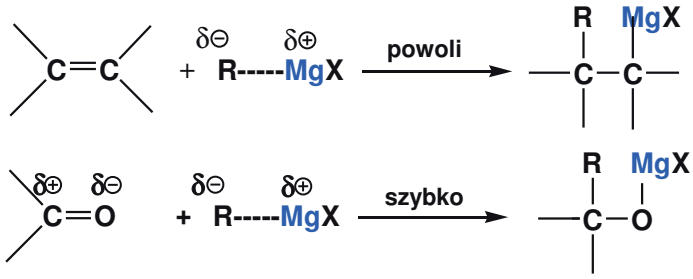
$$RMgX + D_2O \rightarrow RD + MgX(OD)$$



Rysunek 11. Reakcja związku magnezoorganicznego z alkoholem – etanolem.

Odczynniki Grignarda reagują z kwasami, a nawet ze związkami takimi jak: alkohole, acetylen oraz aminy pierwszo- i drugorzędowe. Przykładowo, produktami działania jodku metylomagnezowego na etanol są: węglowodór – metan i sól magnezu (Rysunek 11).

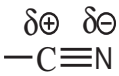
Wiązania podwójne >C=C< w porównaniu z grupami karbonylowymi >C=O są mniej podatne na atak nukleofilowy anionu pochodzącego z RMgX, jak również utrudniony jest atak elektrofilowy grupy MgX, co przedstawia Rysunek 12.



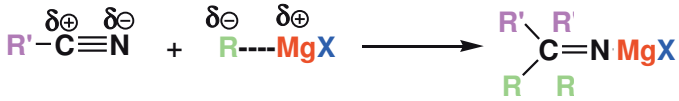
Rysunek 12. Schematyczne przedstawienie reakcji z zastosowaniem odczynnika Grignarga dla alkenu i związku karbonylowego.

Różnica w reaktywności jest spowodowana większą elektroujemnością tlenu niż węgla, co powoduje, że grupa karbonylowa jest znacznie bardziej polarna niż podwójne wiązanie węgiel=węgiel. Reakcje przyłączenia związków magnezoorganicznych do podwójnych wiązań zachodzą wtedy, gdy wiązanie podwójne jest aktywowane przez sąsiadujące grupy przyciągające elektrony.

Reakcja z nitrylami: azot jest pierwiastkiem bardziej elektroujemnym od węgla i dlatego grupa nitrylowa jest spolaryzowana w następujący sposób:

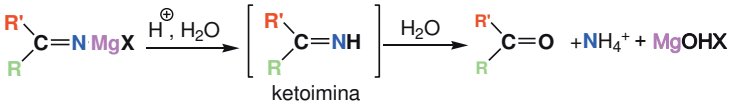


Taka polaryzacja powoduje, że odczynniki Grignarda przyłączają się do grup nitrylowych w bardzo podobny sposób jak do grup karbonylowych, co obrazuje Rysunek 13.



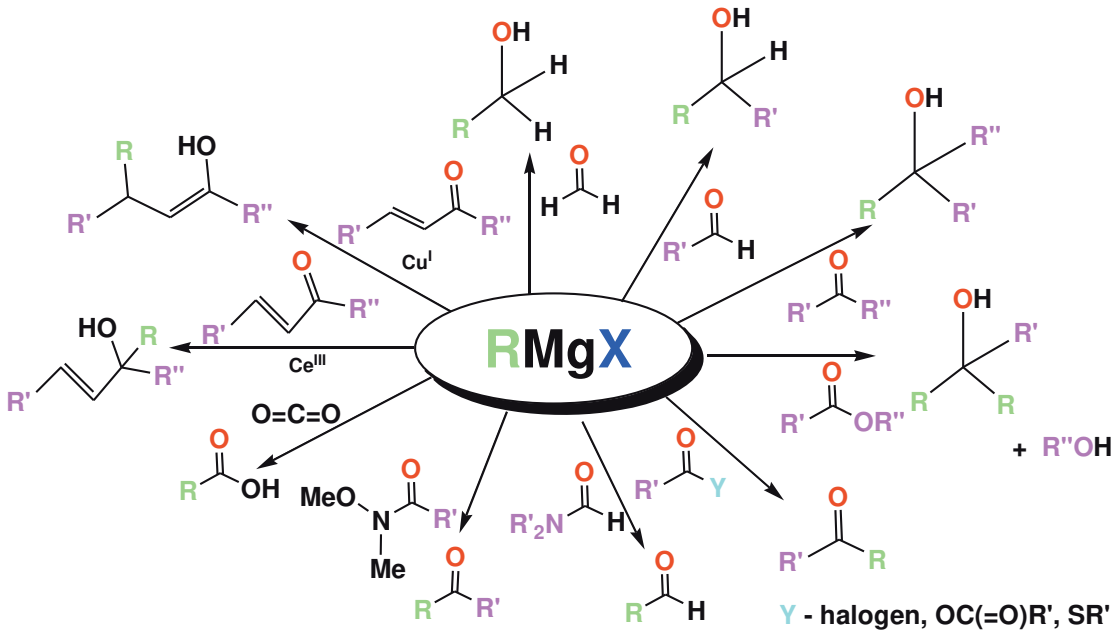
Rysunek 13. Reakcja odczynnika Grignarda z grupą nitrylową

W wyniku hydrolizy adduktów powstają ketoiminy, które w warunkach reakcji są nietrwałe i natychmiast hydrolizują do ketonów (Rysunek 14).

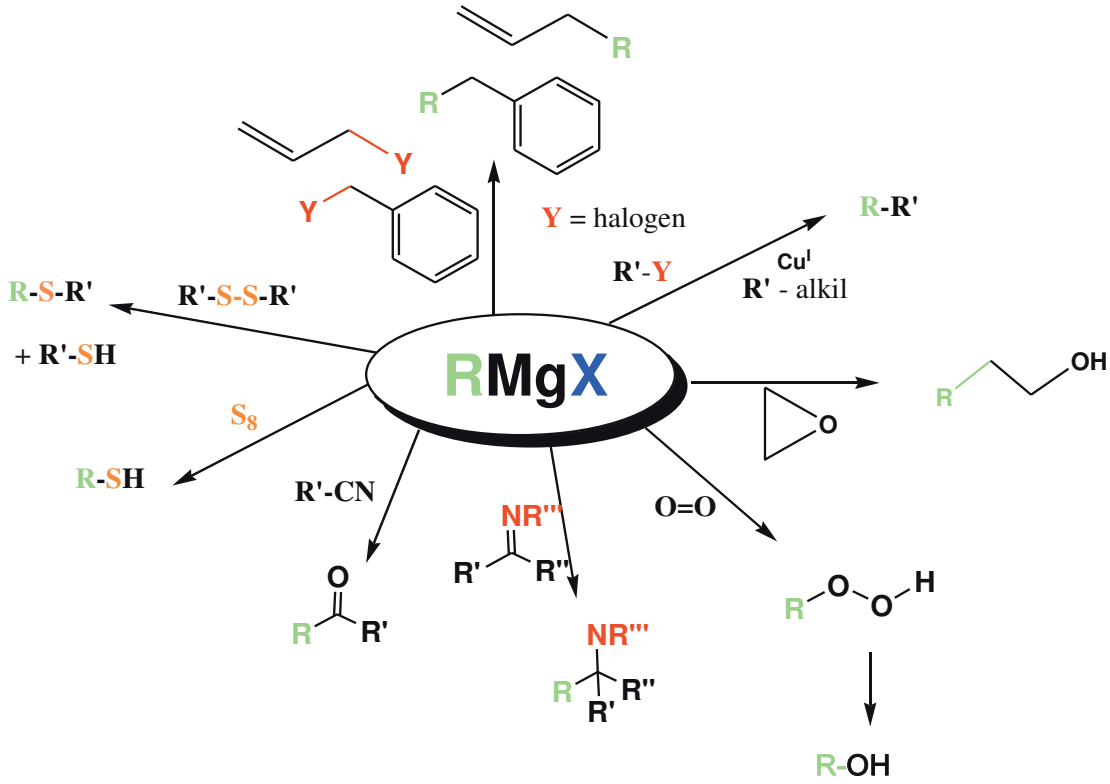


Rysunek 14. Tworzenie ketoiminy i jej hydroliza do ketonu

eprasa.pl 5ae00aaa89



Rysunek 15. Zestawienie reakcji związków karbonylowych ze związkiem Grignarda i produkty tych reakcji



Rysunek 16. Reakcje związków Grignarda z różnymi elektrofilami

Związki magnezoorganiczne odgrywają znaczącą rolę w syntezie organicznej, co przedstawiono na Rysunku 15.

Związki Grignarda reagują też z innymi elektrofilami; np. tlenem, siarką (np. -S-S-), chlorowcami (X). Produktami tych reakcji są odpowiednio substancje zawierające wiązania C-O, C-S i C-X, co zostało przedstawione na Rysunku 16.

Prowadząc reakcje z zastosowaniem związków Grignarda można wytworzyć wiązania węgiel-heteroatom, co w praktyce jest wykorzystywane do otrzymywania związków *fosforoorganicznych*, *boroorganicznych* i *cynoorganicznych*.

Reakcja Grignarda jest stosowana w przemyśle i na ogromną skalę w syntezie organicznej, jednak ma ona także poważne wady: rozpuszczalnik (eter) użyty do

eprasa.pl 5ae00aaa89

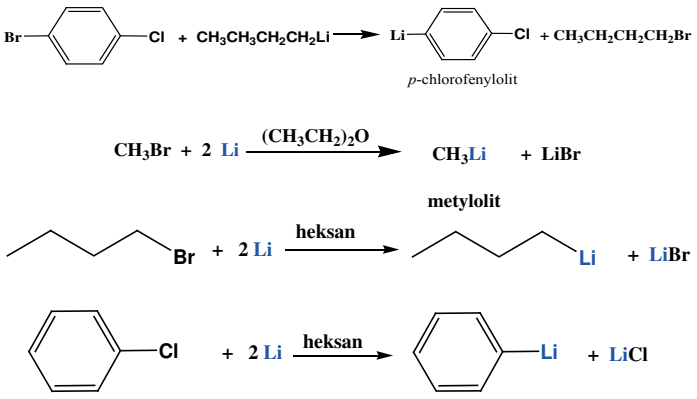
otrzymania związku Grignarda musi być maksymalnie odwodniony (gwarantuje to wysoką wydajność reakcji), stosowany w otrzymywaniu związku Grignarda rozpuszczalnik doprowadzany do wrzenia jest wysoce łatwopalny (istnieje ryzyko wybuchów), magnez należy do drogich odczynników, a ponadto w wyniku reakcji tworzą się duże ilości halogenków magnezu, które nie mają praktycznego zastosowania.

Związki litoorganiczne i związki miedzioorganiczne

Związki litoorganiczne **RLi** są połączeniami grup organicznych **R** z litem wiązaniem bezpośrednim metalu do węgla C-Li, przy czym wiązanie to ma charakter jonowy, więc można je określać jako sole litowe karboanionów (nietypowa sytuacja w chemii organicznej, kiedy atom węgla zyskuje charakter anionu). Związki litoorganiczne mają podobne właściwości do związków Grignarda: są to silne nukleofile i bardzo silne zasady (silniejsze niż wodorotlenek potasu). Związki litoorganiczne ulegają gwałtownym reakcjom z wilgocią i składnikami powietrza, a produktami tych reakcji są węglowodory i wodorotlenek litu. Przykładowo *metylolit* ulega tak gwałtownej reakcji, że przebiega ona wybuchowo. Natomiast *butylolit* jest nieco mniej reaktywny.

Oba związki: metylolit i butylolit produkowane są na stosunkowo dużą skalę i sprzedawane jako roztwory w heksanie albo eterze dietylowym. Ciekawostką jest to, że w stanie stałym oba związki tworzą białe kryształy, jednak w roztworach z wymienionymi rozpuszczalnikami tworzą pomarańczowe ciecze na skutek tworzenia z nimi kompleksów. Wiązanie węgiel-lit utworzone jest z dwóch elektronów i najczęściej jest trójcentrowe, przez co związki te tworzą tetramery.

Związki litoorganiczne są stabilne, więc można je przechowywać np. w szklanych butlach (nie ma konieczności otrzymywania ich *in situ,* tak jak ma to miejsce w przypadku związków Grignarda). Związki litoorgniczne otrzymuje się zazwyczaj w reakcji halogenku alkilowego z metalicznym litem. Przykładowe reakcje ich otrzymania zamieszczono na Rysunku 17:

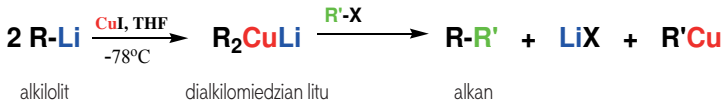


Rysunek 17. Schemat otrzymywania przykładowych związków litoorganicznych

Związki litoorganiczne stosowane są na dość dużą skalę w syntezie organicznej, gdyż są łatwodostępnym źródłem karboanionów. Znaczną część reakcji zachodzących poprzez karboaniony w syntezie organicznej można inicjować *metylolitem* CH_3Li lub *butylolitem* C_4H_9Li.

Związki litoorganiczne są cenne także ze względu na to, że reagują z jodkiem miedzi(I) i w wyniku tych reakcji dochodzi do wytworzenia związków *litoorganomiedziowych* (znanych jako odczynniki Gilmana). *Związki miedzioorganiczne* w porównaniu z wyżej omawianymi zostały odkryte dość późno, bo w 1967 r. Odczynniki Gilmana tworzą się łatwo ze związków litoorganicznych i jodku miedzi(I) w eterze np. THF, czyli tetrahydrofuranie, w którym rozpuszczają się z wytworzeniem połączeń kompleksowych.

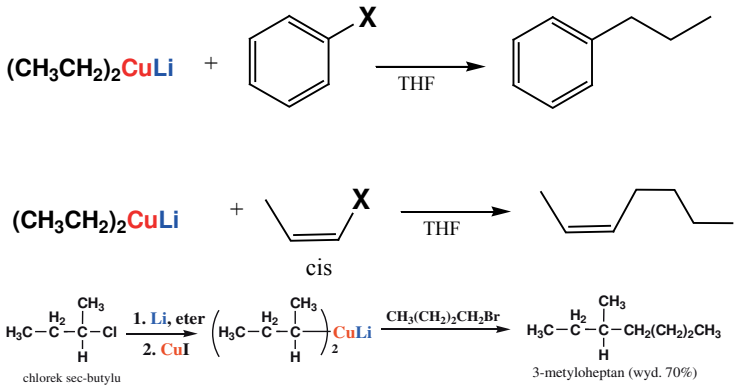
Z ich udziałem można przeprowadzać reakcję tworzenia nowych wiązań węgiel–węgiel, znaną jako reakcja Gilmana (Rysunek 18).



R, R'- mogą być różnymi grupami alkilowymi: $-CH_3$, pierwszorzędowym alkilem, drugorzędowym alkilem lub cykloalkilem, można otrzymać alkany o nieparzystej ilości atomów wegla X – Cl, Br lub I

Rysunek 18. Poszczególne etapy reakcji Gilmana.

Stosując alkilomiedziany litu wraz z odpowiednimi halogenkami alkilu lub arylu można otrzymać różnorodne związki. Poniżej przedstawiono kilka reakcji z wykorzystaniem reagentów Gilmana: halogenków (bromków i jodków) z dialkilomiedzianami litu (Rysunek 19):



Rysunek 19. Przykłady reakcji z wykorzystaniem odczynnika Gilmana

Związki sodoorganiczne

Związki sodoorganiczne otrzymuje się między innymi w reakcji Würtza (Rysunek 20), a także w reakcji wymiany z innym mniej reaktywnym metalem, Przykładem tego typu reakcji może być otrzymywanie metylosodu z dimetylortęci (Rysunek 21).

eprasa.pl 5ae00aaa89

$$2\ R\text{-}X + 2\ Na \xrightarrow{temp.} R\text{-}R + 2NaX$$

RX - pierwszorzędowy halogenek

$$2\ CH_3(CH_2)_2CH_2Br + 2\ Na \xrightarrow{temp.} 2\ CH_3(CH_2)_2CH_2\text{-}CH_2(CH_2)_2CH_3 + 2\ NaBr$$

bromek *n*-butylu

nowe wiązanie C-C

oktan

Rysunek 20. Reakcja Würtza z metalicznym sodem

$$(CH_3)_2Hg + 2\ Na \longrightarrow 2\ CH_3Na + Hg$$

Rysunek 21. Reakcja otrzymywania związku sodoorganicznego

Związki cynkoorganiczne

Związki cynkoorganiczne to związki metaloorganiczne, w cząsteczkach których występuje bezpośrednie wiązanie węgiel–cynk -C-Zn-C-. Związki dialkilocynkowe (np. dimetylocynk $(CH_3)_2Zn$, to substancje, które są niepolarnymi i lotnymi cieczami. Wszystkie związki cynkoorganiczne łatwo ulegają utlenieniu, a te bardziej lotne nawet samorzutnie zapalają się w powietrzu. W kontakcie z wilgocią czy też w reakcji z wodą ulegają rozkładowi na węglowodór i cynk. Odznaczają się podobnymi do związków magnezoorganicznych właściwościami chemicznymi.

Inną, nieznaną z kursu chemii z zakresu szkoły średniej jest reakcja Reformatskiego (Reformackiego) po raz pierwszy przeprowadzona w 1895 roku i nazwana od nazwiska jej odkrywcy Siergieja Nikołajewicza Reformatskiego. Jest to reakcja związków karbonylowych, takich jak aldehydy lub ketony **1** z estrami α-halogenokwasów karboksylowych **2** i jest ona katalizowana metalicznym cynkiem, w której dogodnymi rozpuszczalnikami są etery, takie jak dietylowy i tetrahydrofuran. Produktem pośrednim w tej reakcji jest związek cynkoorganiczny zwany enolanem Reformackiego, a jego otrzymanie przedstawia Rysunek 22.

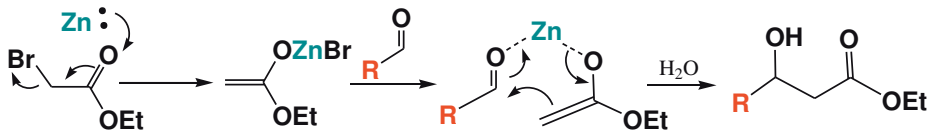
Związek ten odznacza się niższą reaktywnością od odczynników Grignarda, a także związków litoorganicznych i – jak można zaobserwować na poniższym schemacie reakcji – jej produktem jest związek, w którym nowe wiązanie węgiel-węgiel (zaznaczone na czerwono) powstało w pozycji α względem grupy karbonylowej. Produktami tej reakcji są estry β-hydroksykwasów karboksylowych **3,** (Rysunek 23).

Ciekawostki o związkach metaloorganicznych

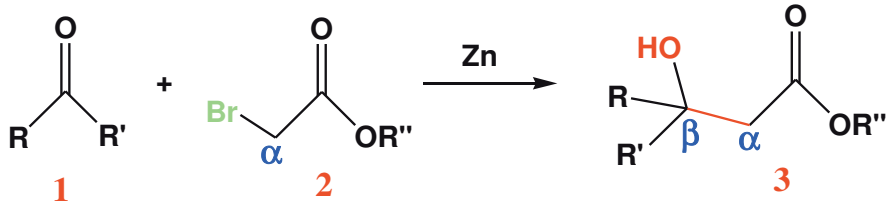
W naturze związki metaloorganiczne występują niezmiernie rzadko. Jedynym związkiem metaloorganicznym występującym w organizmie człowieka jest pochodna witaminy B_{12}: *metylokobalamina* (*MeCbl*), w której istnieje wiązanie węgiel-kobalt $Co{-}CH_3$.

Zastosowania związków metaloorganicznych

Związki metaloorganiczne znajdują zestosowanie w syntezie organicznej jako skuteczne katalizatory, gdyż mają specyficzną strukturę i geometrię cząsteczek umożliwiającą otrzymywanie związków organicznych o pożądanej konfiguracji absolutnej (stereochemii), więc stanowią one podstawę dużej gałęzi chemii jaką jest synteza asymetryczna, stereospecyficzna dimeryzacja, oligomeryzacja oraz polimeryzacja alkenów i w tym przypadku są to *związki magnezoorganiczne* i *glinoorganiczne*. Używane są też w reakcjach uwodornienia alkenów i alkinów, gdy przebiegają one w fazie ciekłej (*związki kobaltoorganiczne, rutenoorganiczne, rodoorganiczne*).

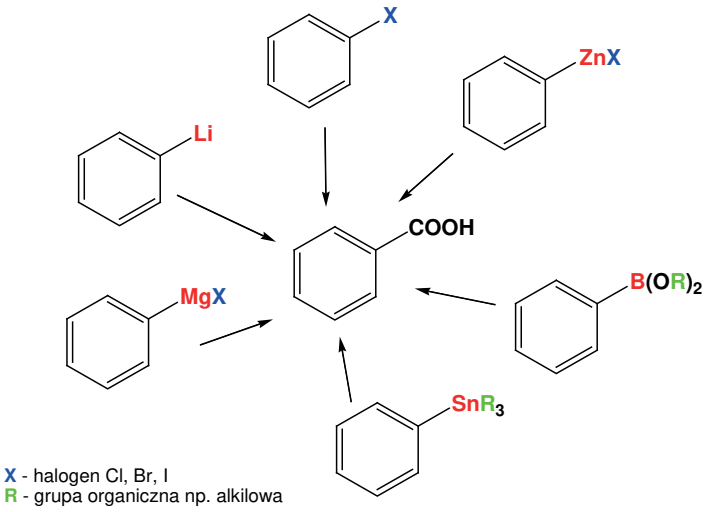


Rysunek 22. Generowanie enolanu Reformackiego



Rysunek 23. Schematyczna reakcja Reformackiego

eprasa.pl 5ae00aaa89



Rysunek 24. Reakcje karboksylacji związków metaloorganicznych

Związki magnezoorganiczne stosowane są przede wszystkim w syntezie organicznej. m.in. do tworzenia nowych wiązań C−C, np. w reakcjach ze związkami karbonylowymi można uzyskać szereg różnorodnych produktów omówionych powyżej. Do reakcji Würtza i polimeryzacji anionowych wykorzystywane są *związki sodoorganiczne*.

Związki ołowioorganiczne, takie jak tetraetyloołów $(C_2H_5)_4Pb$ i tetrametyloołów $(CH_3)_4Pb$, były niegdyś wykorzystywane jako dodatki do paliw (benzyny) o właściwościach przeciwstukowych. *Związki taloorganiczne* wykazują właściwości grzybobójcze.

Na rysunku 24 pokazano wiele *związków metaloorganicznych*, przy zastosowaniu których i użyciu odpowiednich reagentów można przeprowadzić reakcję karboksylacji prowadzącą do otrzymania kwasu benzoesowego. Związek ten jest szeroko stosowany w przemyśle, między innymi do otrzymywania benzoesanu sodu.

Literatura:

[1] Victor Grignard, Paul Sabatier: The Nobel Prize in Chemistry 1912.
[2] J. March, Chemia organiczna, WNT, Warszawa 1985.
[3] H. G. Richey (red.): Grignard Reagents: New Developments. Wiley, 1999.
[4] L. Yee Hing. Grignard Reagents from Chemically Activated Magnesium. Synthesis, 585.
[5] A.D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), Organometallic compounds International Union of Pure and Applied Chemistry, wyd. 2, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
[6] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, Organometallic compounds, A. Jenkins, 2006.
[7] JR. Guest, S. Friedman, DD. Woods, EL. Smith. A methyl analogue of cobamide coenzyme in relation to methionine synthesis by bacteria. Nature. 1962, 195, 340-342.
[8] R. Banerjee, SW. Ragsdale. The many faces of vitamin B_{12}: catalysis by cobalamin-dependent enzymes. Ann. Rev. Biochem.2003, 72, 209.
[9] https://pl.scribd.com/doc/16595945/CHEMIA-ORGANICZNA-REAKCJE
[10] J Mc Murry Chemia organiczna, Wydawnoctwo Naukowe PWN, tom 1, 2003.
[11] J. D. Robets, M. C. Caserio; Chemia organiczna; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1969)
[12] P. Masztalerz; Chemia organiczna; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2003
[13] R. Morrison, R. Boyd, Chemia organiczna, tom 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996, s.592-597.
[14] J. Luo, I. Larrosa, ChemSusChem Minireviews, C-H Carboxylation of Aromatic Compounds through CO_2 Fixation, 2017, 10, 3317– 3332.
[15] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Chemia organiczna, cz. IV, 7. Chemia związków metaloorganicznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 2011.
[16] https://pl.wikipedia.org/wiki/Zwi%C4%85zki_Grignarda
[17] D. J. Edmonds, D. Johnston, D.J. Procter, Samarium(II) iodide mediated cyclization in natural product synthesis, Chem. Rev. 2004, 104, 3371.
[18] Ö. Seven, M. Bolte, H.-W. Lerner, Di-μ-bromido-bis[(diethyl ether-κO)(2,4,6-trimethylphenyl)magnesium]: the mesityl Grignard reagent, Acta crystallographica. Section E, 2013, E**69**, m424, doi.org/10.1107/S1600536813017108.

Zadania

Informacja do zadań: W znacznej części reakcji z zastosowaniem odczynnika Grignarda należy go użyć w nadmiarze względem np. odpowiedniego związku karbonylowego. Dla ułatwienia należy założyć, że wszystkie reakcje w poniższych zadaniach (o ile nie wpisano inaczej) zachodzą ze 100% wydajnością, a także zastosowano reagenty w stosunku molowym co najmniej 1:1, tak by reakcja zachodziła całkowicie z wydzieleniem odpowiedniego produktu.

Zadanie 1.

Chcąc otrzymać z butanonu alkohol – 3-metylo-heksan-3-ol należy zastosować jednoetapową reakcję Grignarda. Oblicz, jakie ilości poszczególnych reagentów: magnezu w postaci wiórków, butanonu (M = 72,1g/mol, d = 0,705g/cm^3) oraz odpowiedniego bromku alkilu, należy przygotować, aby otrzymać 100 cm^3 alkoholu 3-metylo-heksan-3-olu (d = 0.823 g/cm^3, M = 116,2 g/mol), przy założeniu, że reagenty należy dobrać w stosunku 1:1 mol:mol.

Odpowiedź:

Należy użyć: 17g metalicznego magnezu, 51,2 g butanonu = 72,6 cm^3 cm^3 butanonu i 65 cm^3 = 87 g bromku 1-propylu (M = 123 g/mol, d = 1,34g/cm^3)

Zadanie 2.

Oblicz, jakie minimalne ilości poszczególnych reagentów stosowanych w reakcji Grignarda: propanalu (M = 58,08 g/mol, d = 0,81 g/cm^3), bromku etylu (M =109 g/mol, d = 1,47 g/cm^3) oraz metalicznego magnezu (M = 24 g/mol) w bezwodnym eterze dietylowym należy zmieszać żeby otrzymać 100 cm^3 alkoholu (gęstość alkoholu, d = 0,81 g/cm^3, zakladajac, że reakcja przebiegnie ze 100% wydajnością).

Odpowiedź:

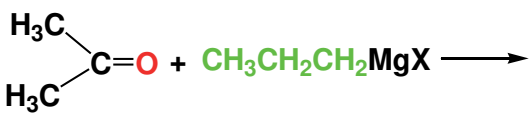
Należy użyć 22,6 g metalicznego magnezu, 67,3 cm^3 propanalu i 74 cm^3 bromku etylu

Produktem reakcji jest pentan-3-ol (86 g/mol, d = 0,81 g/cm^3).

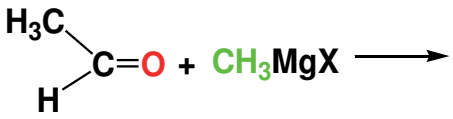
Zadanie 3.

Podaj produkty poniższych reakcji Grignarda (zgodnie z ogólnym schematem reakcji zamieszczonym w tekście artykułu) oraz zaproponuj ich nazwy systematyczne.

a)

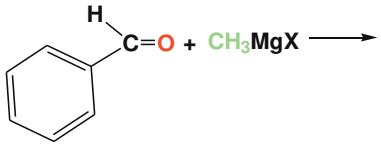


b)



eprasa.pl 5ae00aaa89

c)



d)

Odpowiedź:
a) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2CH_3$, 2-metylopentan-2-ol
b) $CH_3CH(OH)CH_3$, propan-2-ol
c) $CH_3CH(OH)C_6H_5$, 1-fenyloetanol
d) $HO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$, alkohol benzylowy lub fenylometanol

Zadanie 4.

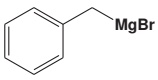
Do reakcji Grignarda zastosowano bezwodny eter dietylowy jako rozpuszczalnik i dodano 5 g wiórkow magnezowych, 20 g propanonu (M = 58,05 g/mol, d = 0,78 g/cm^3) i 25 cm^3 bromku etylu (M = 109 g/mol, d = 1,47 g/cm^3). Zapisz schemat tej reakcji, a nastepnie oblicz masę otrzymanego produktu przyjmując 100% wydajność reakcji. Zaproponuj jego nazwę systematyczną.

Odpowiedź: 17,6 *g*, nazwa: 2-metylo butan-2-ol

Zadanie 5.

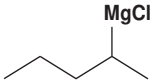
Poniżej podano wzory strukturalne kilku odczynników Grignarda. Zaproponuj ich nazwy systematyczne. Przeprowadź analizę budowy tych związków i napisz schematy reakcji prowadzące do ich otrzymania.

a

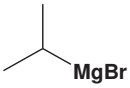


b

c



d



Odpowiedź:
a) bromek benzylomagnezowy, b) jodek metylomagnezowy, c) chlorek 2-pentylomagnezowy, d) bromek izopropylomagnezowy.

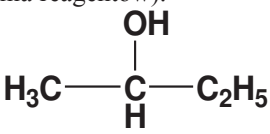
Zadanie 6.

Zapisz produkty reakcji poszczególnych związków Grignarda z zadania **5** z formaldehydem i podaj nazwy systematyczne otrzymanych alkoholi.

Odpowiedź:
a) 2-fenyloetanol $C_6H_5\text{-}CH_2CH_2OH$,
b) etanol CH_3CH_2OH,
c) 2-metylopentan-1-ol $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$,
d) 2-metylo-propan-1-ol $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

Zadanie 7.

Poniżej podano wzór strukturalny związku otrzymanego w reakcji Grignarda. Czy możliwe jest zaproponowanie kilku schematów reakcji pozwalających na jego otrzymanie czy będzie on produktem tylko jednej reakcji (jednej możliwości dobrania reagentów).



Odpowiedź:
Tak, jest możliwe przeprowadzenie kilku reakcji

Zadanie 8.

Odważono 3 g wiórków magnezowych, 10 cm^3 acetaldehydu (M = 44.05 g.mol, d = 0,79 g/cm^3) i 20 cm^3 bromku fenylu (bromobenzen, M = 157 g/mol, d = 1,5 g/cm^3). Napisz odpowiednie reakcje (otrzymywania związku magnezoorganicznego i następnie właściwą reakcję z tym związkiem). Oblicz, jaką masę produktu można uzyskać dysponując takimi ilościami substratów.

Odpowiedź: Alkohol: 1-fenyloetanol (M = 122 g/mol), stosując podane ilości reagentów można otrzymać 15,25 g tego alkoholu

Zadanie 9.

Znając ogólny schemat otrzymywania związków litoorganicznych zaproponuj produkty i ich nazwy dla poniższych reakcji.

$C_6H_5Br + 2\ Li \rightarrow$
$C_2H_5Cl + 2\ Li \rightarrow$
$i\text{-}C_4H_9Br + 2\ Li \rightarrow$

Odpowiedź:
a) $\rightarrow C_6H_5Li$ (fenylolit) + LiBr ,
b) $\rightarrow C_2H_5Li$ (etylolit) + LiCl,
c) $\rightarrow$ i-C_4H_9Li (izobutylolit, i-butylolit) + LiBr

Zadanie 10.

Do podanych nazw związków metaloorganicznych napisz wzory strukturalne/półstrukturalne.

a) tetrametyloołów, **b)** dietylortęć, **c)** dipropylocynk, **d)** jodek benzylomagnezowy, **e)** 1-propylolit, **f)** chlorek fenylortęciowy, **g)** trimetyloglin (dimer), **h)** etylosód.

Odpowiedź:
a) $(CH_3)_4Pb$, b) $(C_2H_5)_2Hg$, c) $(C_3H_7)_2Zn$, d) $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}MgI$. e) $CH_3CH_2CH_2Li$, f) C_6H_5HgCl, g) $[(CH_3)_3Al]_2$, h) C_2H_5Na.

Zadanie 11.

Napisz nazwy związków metaloorganicznych o następujących wzorach:
a) $Pb(C_2H_5)_4$, b) $Hg(CH_3)_2$, c) $C_6H_5\text{-}CH_2MgI$, d) C_6H_5Li , e) $Zn(C_2H_5)_2$.

Odpowiedzi:
a) tetraetyloołów, b) dimetylortęć, c) jodek benzylomagnezowy, d) fenylolit, e) dietylocynk.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

eprasa.pl 5ae00aaa89

Który składnik powietrza ma najmniejszą gęstość?

Wymagania podstawy programowej

Scenariusz lekcji

4.2 opisuje właściwości fizyczne i chemiczne(…) wodoru; odczytuje z układu okresowego pierwiastków i innych źródeł wiedzy informacje o (…) wodorze; planuje i/lub wykonuje doświadczenia dotyczące badania właściwości wymienionych gazów.

Metody pracy:

- pokaz
- wnioskowanie na podstawie doświadczeń
- pogadanka

Cele lekcji:

Uczeń wie:

- jak otrzymać wodór
- Jak porównać gęstość wodoru z gęstością powietrza
- jak bezpiecznie postępować z mieszaninami wybuchowymi
- jakie są właściwości wodoru

Uczeń potrafi:

- przeprowadzić reakcję metalu z kwasem
- dokonywać prawidłowych obserwacji i formułować poprawne wnioski na podstawie eksperymentu
- zapisać słownie równania reakcji poznanych na lekcji

Środki dydaktyczne:

- magnez
- kwas solny
- probówka z korkiem i rurką odprowadzającą
- 2 probówki
- krystalizator
- łuczywo
- statyw na probówki

Przebieg lekcji

Faza wprowadzająca

- Przypomnienie informacji z poprzednich lekcji o składnikach powietrza
- Omówienie występowania wodoru w przyrodzie.

Omówienie budowy atomu wodoru na podstawie położenia w układzie okresowym.

Faza realizacyjna:

- Wykonanie doświadczenia „Otrzymywanie wodoru i badanie jego właściwości”
- Formułowanie obserwacji i wniosków
- Określenie koloru, zapachu oraz palności zebranego gazu.
- Porównanie gęstości wodoru względem powietrza (na podstawie ułożenia probówki do zbierania gazu)
- Opisanie właściwości wybuchowych mieszaniny wodoru i tlenu.
- Pogadanka na temat wybuchów palnych mieszanin np. par benzyny z powietrzem, gazu ziemnego w domach.

Faza podsumowująca:

- Omówienie podstawowych zastosowań wodoru np. do produkcji amoniaku, margaryn, w palnikach do cięcia, lutowania, spawania metali…

Praca domowa:

Przekreśl błędne sformułowania w opisie właściwości wodoru.

Jest pierwiastkiem chemicznym, ~~metalem~~. Jego symbol chemiczny to H. Jest bezbarwnym, bezwonnym gazem ~~o gęstości większej niż powietrze. Doskonale rozpuszcza się w wodzie. Podtrzymuje proces spalania, chociaż sam jest niepalny.~~ Występuje w gazach wulkanicznych, na słońcu i w innych gwiazdach.

Zad. 2.

Zapisz słownie przebieg reakcji syntezy, w której:

a) produktem jest chlorowodór

b) substratami są azot i wodór

as a) chlor + wodór → chlorowodór

ad b) azot + wodór → amoniak

Zadanie dla chętnych

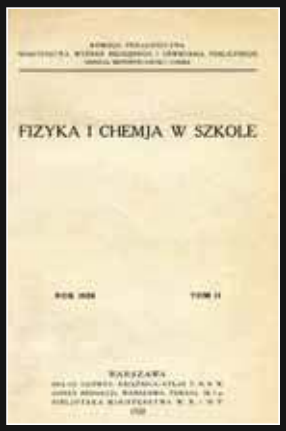
Wyszukaj informacji o związkach wodoru z innymi pierwiastkami. Zapisz odpowiednie równania reakcji np.

- wodorki metali $2Na + H_2 \rightarrow 2NaH$
- tworzenie amoniaku $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$
- tworzenie siarkowodoru $H_2 + S \rightarrow H_2S$

Iwona Ciarka, nauczyciel chemii

eprasa.pl 5ae00aaa89

Prenumerata 2019



Nasze czasopismo ukazywało się:

1 rok – gdy Maria Skłodowska-Curie w Stanach Zjednoczonych zbierała pieniądze na zakup grama radu dla Instytutu Radowego w Warszawie (obecnie Centrum Onkologii – Instytut im. Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie).

4 lata – gdy odkryto neutron

9 lat – gdy wyprodukowano nylon

25 lat – gdy odkryto DNA

27 lat – gdy uzyskano diament z grafitu

60 lat – gdy odkryto kuchnię molekularną

67 lat – gdy odkryto reakcje uzgodnione

74 lata – gdy odkryto oganesson, ostatni pierwiastek z tablicy Mendelejewa

76 lat – gdy wyprodukowano grafen

91 lat – będzie ukazywała się „Chemia w Szkole", dzięki Waszej prenumeracie!

Prenumerata 2019 – formularz zamówienia na
www.aspress.com.pl/prenumerata-2019/

eprasa.pl 5ac00aaa89