Energia i klimat

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 5
wrzesień/październik 2022
360 (LXV) Indeks 354562
CENA 35,00 zł
(w tym 8% VAT)

Bilansowanie równań reakcji a wybór metody rachunkowej

ZAPACHY ŚWIĄT
Choinka, pierniki, pomarańcze...

Zatrucie Odry
Skąd się wzięły „złote algi" i zasolenie?

Zadania i rozwiązania
z 54. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Dwubarwna elektroliza

Śliwkowy smak jesieni

ISSN 0418634

eprasa.pl 5e134c6360

➢ 3 zestawy zadań powtórzeniowych ➢ Próbny arkusz maturalny – poziom rozszerzony ➢ Przykładowy arkusz maturalny ➢ Matura próbna na Uniwersytecie Jagiellońskim

Nowe wydanie specjalne – wersja cyfrowa – plik PDF

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

eprasa.pl 5e134c6360

Szanowni Państwo!

Kolejne rozdanie Nagród Nobla już za nami i z tej okazji chciałbym podzielić się z Państwem bardzo ciekawym artykułem pióra Roberta Root-Bernsteina i Michel Root-Bernstein, zamieszczonym w globalnym akademickim czasopiśmie „*The Conversation*" (wydanie 4.10.2022). Autorzy, na podstawie własnej analizy 773 laureatów Nagrody Nobla w latach 1901-2008 sformułowali tezę, że wyróżnienie to otrzymują często badacze, którzy unikają wąskiej specjalizacji i z ciekawością godną twórczego człowieka renesansu angażują się w badania w różnych dziedzinach, szukając w nich wspólnych elementów dla znalezienia stosownych analogii czy w celu konstruowania uniwersalnych modeli. Mało tego, mają często różnorodne i ciekawe pozanaukowe hobby, które także stymulują ich do innowacyjnego, wielopłaszczyznowego myślenia. Na przykład Herbert A. Simon, laureat Nagrody Nobla z ekonomii w roku 1978, zaznaczył swój wkład – poza oczywiście ekonomią - w naukach komputerowych, sztucznej inteligencji, psychologii i filozofii, a ponadto grał na pianinie, komponował muzykę, tworzył rysunki, malował obrazy i grał w szachy. W naszych czasach jednak zwykle oczekuje się, także w działalności naukowej, wieloletniej pracy w wąskiej dziedzinie, aby w końcu osiągnąć sukces – taki model kariery często przecież rekomendują eksperci... Myślę, że warto się nad tym problemem zastanowić, choćby dlatego, że świat zmienia się dziś zbyt szybko, aby spędzać niemal całe życie nad tymi samymi naukowymi problemami, jak również, aby wciąż tego samego uczyć w szkołach...

W niniejszym numerze naszego czasopisma poczują Państwo klimat zarówno jesieni, jak i powoli zbliżających się Świąt Bożego Narodzenia. Po lekturze opracowania Pani dr Joanny Kurek śliwki już na zawsze staną się dla Państwa czymś o wiele bogatszym niż tylko smacznymi owocami, a Pani dr inż. Anna-Maria Tryba sprawi, że świąteczne aromaty nie będą miały już dla Państwa tajemnic. Znacząca jest też nasza oferta dla nauczycieli – Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pani dr Iwona Paleska powracają do niezwykle ważnego zagadnienia bilansowania równań reakcji, Pan mgr Marek Ples podaje przepis na efektowną, barwną elektrolizę, a Pan Stefan Siedlecki po raz kolejny otwarcie dzieli się z Państwem swoimi pytaniami i komentarzami do egzaminu maturalnego. Ponadto znajdą Państwo w tym numerze dokończenie zadań z Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, a także wiele aktualnych, naukowych ciekawostek.

Życzę Państwu przyjemnej lektury

Spis treści

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
- Nagroda Nobla z chemii 2022 r. • Antynoble 2022 r.
- Nowy model ruchu protonu w wodzie
- Korekta struktury cząsteczki benzenu

6 **Śliwki – niesamowity smak jesieni** • Joanna Kurek

Wraz z oliwkami, winogronami i figami szczątki śliwek znaleziono w stanowiskach archeologicznych, których wiek datuje się na epokę neolitu. Przypuszcza się zatem, że śliwki mogły być jednym z pierwszych udomowionych przez ludzi owoców.

12 **Zapachy świąt** • Anna Maria Tryba

Czy ktoś jednak zastanawiał się nad tym, co tak naprawdę jest odpowiedzialne za to, że choinka pachnie lasem, a piernik złożoną nutą korzennych przypraw?

15 **Sztuczna inteligencja zbada nanocząstki** • PAP, Nauka w Polsce

16 **Zatrucie Odry** • opracowanie Józef Szewczyk

Katastrofa ekologiczna na Odrze w lipcu i sierpniu br. ze względu na skalę zjawiska poruszyła nie tylko wędkarzy, ekologów, ale szeroką opinię społeczną. Po obu stronach Odry zadawano sobie pytanie, co lub kto jest winien tej katastrofy?

22 **Energia i klimat** • opracowanie redakcyjne

49 **Po kawałku w spójną całość** • opracowanie redakcyjne

Olimpiady i konkursy

24 **54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 10–18.07.2022 r. Zadania teoretyczne – część II.** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski

28 **54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 10–18.07.2022 r. Rozwiązania zadań teoretycznych** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkoski

Metodyka i praktyka szkolna

35 **Pytania i komentarze nauczyciela chemii** • Stefan Siedlecki

36 **Bilansowanie równań reakcji a wybór metody rachunkowej** • Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

Na opanowanie przez uczniów poszczególnych metod rachunkowych poświęca się dużo czasu i wysiłku dydaktycznego. Jednocześnie można odnieść wrażenie, że samo zagadnienie wyboru procedury obliczeniowej, adekwatnej do konkretnego przykładu, jest kwestią drugorzędną.

46 **Dwubarwna elektroliza** • Marek Ples

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI Chemia w Szkole

CENA 35,00 zł (w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce: Adobe Stock

NUMER 5 WRZESIEŃ/PAŹDZIERNIK 2022 360 (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/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com **Skład i łamanie** ScanSystem.pl Ewa Szelatyńska **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 5e134c6360

Nagroda Nobla z chemii 2022 r.

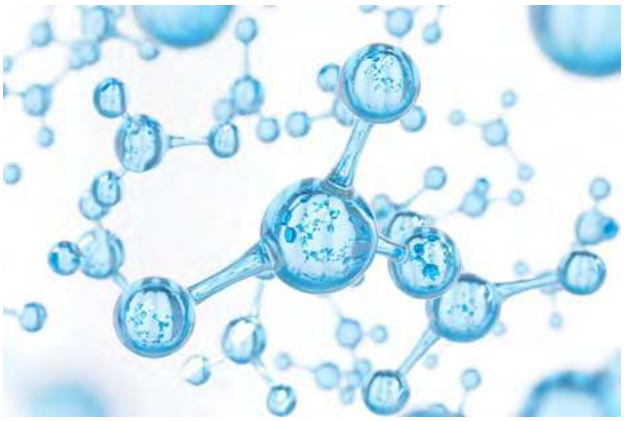
W 2022 r. Szwedzka Akademia Nauk ponownie nagrodziła osiągnięcia z zakresu chemii organicznej. Nagrodę Nobla podzielą między sobą: Carolyn R. Bertozzi (*Stanford University*, USA), Morten Meldal (*Copenhagen University*, Dania) oraz K. Barry Sharpless (*Scripps Research*, USA), dla którego jest to już drugie takie wyróżnienie (poprzednie otrzymał w 2001 r. za badania nad syntezą leków z grupy tzw. betablokerów). Chociaż na oficjalnej stronie Komitetu Noblowskiego nagrodzeni badacze zostali przedstawieni w powyższej kolejności, to jednak Barry Sharpless i Morten Meldal stworzyli podwaliny pod metodę „click chemistry" w chemii organicznej, która pozwala na szybkie i wydajne łączenie cząsteczek w bardziej rozbudowane układy, natomiast Carolyn Bertozzi nadała temu osiągnięciu nowy wymiar, wykorzystując ideę „click chemistry" w żywych organizmach.

Zamiarem chemików było od dawna opracowanie szybkich, wydajnych i tanich metod syntezy złożonych związków, choćby takich jak naturalnego pochodzenia substancji o działaniu farmakologicznym, a osiągnięcia tegorocznych Noblistów taką możliwość stworzyły i rozwinęły. Oryginalny pomysł tego typu syntezy został sformułowany w 2000 r. przez B. Sharplessa, Wkrótce potem Sharpless i – niezależnie od niego – M. Meldal opisali fundamentalną tego typu reakcję – katalizowaną jonami miedzi(I) cykloaddycję azydku do alkinu.

Carolyn Bertozzi zastosowała ideę „click chemistry" do mapowania biocząsteczek na powierzchni komórek – glikanów, wprowadzając tym samym tego typu mechanizmy reakcji do żywych organizmów. Należy podkreślić, że takie „bioortogonalne reakcje" zachodzą bez zakłócania normalnej chemicznej charakterystyki komórek. W ten sposób obie idee: technologia „click" i reakcji bioortogonalnych rozpoczęły nową erę w chemii, określaną jako funkcjonalizm. O tegorocznej Nagrodzie Nobla napiszemy więcej w jednym z najbliższych numerów naszego czasopisma.

[1] www.nobelprize.org

Nowy model ruchu protonu w wodzie



W ciągu ostatnich tygodni popularne w naukowych serwisach informacyjnych stało się doniesienie o opracowaniu nowego (po ponad 200 latach) modelu poruszania się protonu w wodzie, oparte na publikacji w renomowanym czasopiśmie *„Angewandte Chemie"* [1, 2]. Pamiętajmy, że proton porusza się w wodzie anomalnie szybko, tzn. wykazuje ruchliwość w polu elektrycznym przynajmniej kilka razy większą od ruchliwości innych typowych jednododatnich jonów (amonu, sodu, potasu itp.). Chociaż 200 lat temu nie zdawano sobie jeszcze sprawy z natury protonu, który został odkryty przez Goldsteina dopiero 100 lat później, starano się jednak wyjaśnić zjawisko przepływu prądu przez wodę i wodne roztwory elektrolitów, czyli elektrolizę.

Autorem pierwszej liczącej się koncepcji, która do niedawna jeszcze uważana była za godną uwagi, był niewątpliwie obdarzony intuicją Theodor Grotthuss [3], który zaproponował oryginalny model przekazywania ładunku elektrycznego z jednej cząsteczki wody do drugiej za pomocą przeskakiwania naładowanej dodatnio cząstki – protonu (*proton jumping*), akceptując zarazem dla wody egzotyczną dziś dla nas, a przyjmowaną wtedy stechiometrię jej cząsteczki jako HO.

Późniejszym istotnym wkładem do sytuacji hydratowanego przez cząsteczki wody protonu (zwykle upraszczanej do symbolicznej raczej notacji H_3O^+) były koncepcje Georga Zundela [3, 4], który zaproponował powiązaną wewnętrznie symetrycznymi wiązaniami wodorowymi strukturę $H_5O_2^+$ oraz Manfreda Eigena, proponującego strukturę $H_9O_4^+$ [3, 4]. Jednak zaledwie 17 lat temu Ehud Pines z izraelskiego Uniwersytetu Ben Guriona, powołując się na obliczenia teoretyczne, zaproponował znowelizowanie koncepcji Grotthusa poprzez uznanie, iż proton porusza się z udziałem trzech cząsteczek wody, stanowiących dla niego pomost, podobnie jak pociąg porusza się po torach. Różnica polega jednak na tym, że „tory" dla protonów byłyby strukturami dynamicznymi – ulegałyby rozpadowi i ponownemu tworzeniu z udziałem wiązań wodorowych.

Jak to nierzadko bywa z nowatorskimi pomysłami naukowymi i ten spotkał się, delikatnie rzecz ujmując, ze środowiskowym sceptycyzmem. Dopiero teraz, wykorzystując badania rentgenowskie, niemiecki zespół z udziałem Pinesa zebrał wyniki eksperymentalne, poparte obliczeniami kwantowochemicznymi, które wskazują, iż istotnie każdy proton zmienia strukturę elektronową atomów tlenu właśnie w trzech cząsteczkach wody. Z kwantowochemicznego punktu widzenia oznacza to także wykazanie, w jakim stopniu na orbitale cząsteczek wody ma wpływ hydratowanie przez nie protonu. Innymi słowy, nadmiarowy proton oddziałujący z cząsteczkami wody stanowi, wbrew pozornej może prostocie, skomplikowany obiekt kwantowy. Oczekuje się, że zrozumienie podróży (nadmiarowego) protonu przez cząsteczki wody pozwoli m. in. na optymalizację wydajności wodorowych ogniw paliwowych.

[1] https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.202211066
[2] https://www.chip.pl/2022/10/proton-poruszanie-w-wodzie-zagadka-rozwiazana
[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Grotthuss_mechanism
[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Georg_Zundel

eprasa.pl 5e134c6360

Antynoble 2022 r.

Tradycyjnie, przed przyznaniem Nagród Nobla organizowana jest co roku uroczystość wręczania wyróżnień Ig Noble, zwanych niekiedy Antynoblami, za prace, które „najpierw budzą śmiech, ale potem skłaniają do myślenia". W tym roku przyznano wyróżnienia już po raz 32. Z powodu utrzymującego się zagrożenia wirusem SARS-CoV-2, ceremonia wręczenia tegorocznych Ig Nobli odbyła się ponownie w formie zdalnej, 15 września, czemu jak zwykle patronował magazyn „*Annals of Improbable Research*".

Na naszych łamach, również tradycyjnie, co roku przedstawiamy te osiągnięcia. Ze względu na profil naszego czasopisma powinniśmy rozpocząć od wyróżnienia w dziedzinie chemii, ale niestety w tym roku takiej nagrody nie przyznano. Górę za to biorą względy patriotyczne i na pierwszej pozycji umieścimy sukces grupy dziewięciorga naszych rodaków z renomowanego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, którzy zostali docenieni w pokrewnej dziedzinie, jaką jest medycyna, a konkretnie – onkologia. Problem dotyczy pacjentów, u których z powodu radio- i chemioterapii dochodzi do zapalenia błony śluzowej jamy ustnej (*oral mucositis*), mogącego prowadzić do poważnych infekcji i nawet uniemożliwić jedzenie. Zapobiegać temu może krioterapia, polegająca na ssaniu nieprzyjemnych w doznaniach wiórków lodowych. Nasi badacze zaproponowali zamianę pozbawionego smaku lodu na lody o smaku ulubionym i przeprowadzili stosowną analizę statystyczną, dowodzącą, iż u pacjentów, którym przeszczepiono komórki macierzyste w ramach terapii antynowotworowej i stosujących lody w krioterapii, w mniejszym stopniu rozwinęły się stany zapalne jamy ustnej, w porównaniu z grupą stosującą zwykły lód. Ze względu na szczególny medyczny kontekst tej sprawy postawimy tu kropkę.

Z kolei w dziedzinie kardiologii stosowanej uznanie zdobyło spostrzeżenie międzynarodowego zespołu, iż o odczuwanej przez uczestników randki w ciemno wzajemnej atrakcyjności świadczyły nie tyle uśmiechy, spojrzenia itp. lecz znacznie bardziej obiektywne pomiary, wskazujące zsynchronizowanie tętna i zmian przewodnictwa elektrycznego skóry. Szczególnie zaskakujące jest w przypadku kolejnego wyróżnienia to, jak pokrewna medycynie może być także nagroda z historii sztuki za... „multidyscyplinarne podejście do rytualnych scen lewatywy na starożytnych naczyniach z epoki Majów". Tyle że mogły to być lewatywy na bazie alkoholu lub narkotycznych ziół, więc niewątpliwie przedmiot badań był niebanalny i jak najbardziej godny opublikowania w specjalistycznym czasopiśmie „*Journal of Ethnopharmacology*"....

W dziedzinie fizyki Ig Nobla zdobył... profesor biologii ze współpracownikami, prowadzący badania eksperymentalne i modelowania kom-

puterowe energetycznej optymalizacji drogi podążania piskląt kaczki krzyżówki, płynących za swoją matką w formacie podobnym jak kolarze w peletonie, którzy wykorzystują aerodynamiczny cień pojazdów. Dodajmy, że odnośna praca została opublikowana w renomowanym czasopiśmie „*Journal of Fluid Mechanics*".

W dziedzinie nauk przyrodniczych warto odnotować także niezwykłe opracowanie brazylijskich uczonych, którzy zajęli się zapewne istotnym problemem negatywnego wpływu zaparć na życie seksualne skorpionów. Zaatakowane przez drapieżnika skorpiony mogą intencjonalnie pozwolić sobie na utracenie części ciała, w którym zawarta jest jednak końcowa część układu pokarmowego, czego wynikiem jest zaparcie i w konsekwencji śmierć. Ale nawet zanim ona nastąpi, spadek sprawności lokomotorycznej może utrudnić niekompletnym samcom i samicom wyszukiwanie partnerów i tak oto badaczom jedno z drugim się skojarzyło...

W szeroko rozumianej inżynierii nagrodzony został autor szwedzkiej pracy magisterskiej, polegającej na skonstruowaniu pierwszego w dziejach manekina łosia do badań zderzeniowych z samochodami oraz japońska analiza optymalnego układu palców na pokrętłach (wszelakich, szeroko rozumianych).

Z kronikarskiego obowiązku odnotujemy jeszcze wyróżnienia w dziedzinie ekonomii za włoski, matematycznie opisany wkład w spostrzeżenie, że do sukcesu bardziej potrzebne jest szczęście niż talent (to już drugi Ig Nobel tego zespołu za wskazanie roli szczęścia w życiu!) i w dziedzinie literatury – za wykazanie (przez silny międzynarodowy zespół), dlaczego trudno jest pojąć język, jakim pisane są dokumenty prawnicze, którego czytelność ponadto nie tylko nie zmieniła się na lepsze w ciągu lat, ale niekiedy nawet pogorszyła. Powinniśmy również pamiętać o nagrodzie pokojowej, ponieważ wśród członków międzynarodowego zespołu widnieje polsko brzmiące nazwisko, a osiągnięcie jest poważne – chodzi o opracowanie algorytmu, który ma pomóc plotkarzom w podjęciu decyzji o tym, kiedy mówić prawdę, a kiedy skłamać...

[1] https://improbable.com/ig/winners/#ig2022
[2] https://dziennikzwiazkowy.com/ciekawostki/przyznano-ig-noble-2022-wsrod-laureatow-polacy-wideo/

Korekta struktury cząsteczki benzenu

Od razu chciałbym uspokoić zaniepokojonych Czytelników – cząsteczka benzenu nadal ma (podobno objawiony we śnie Kekulému) kształt sześciokątny, nie trzeba więc będzie zmieniać podręczników. Rzecz jedynie w tym, że w pogoni za doskonałością trwają prace nad doprecyzowaniem długości wiązań w tej cząsteczce. Badacze z koreańskiego *National Institute of Science and Technology* [1, 2] opublikowali niedawno wyniki najdokładniejszych jak dotąd eksperymentalnych badań struktury benzenu, wprowadzając korekty rzędu... 10 mÅ... W szczegółach problem dotyczył korekty niesłusznego założenia, iż długości wiązań C-H i C-D (w deuterowanym benzenie) są jednakowe, wątpliwego także ze względu na to, że związki te wykazują zadziwiająco silne efekty izotopowe.

Stosując wysokorozdzielczą spektroskopię rotacyjną badacze [2] wykazali, że wiązanie C-D jest o 11,5 mÅ krótsze od wiązania C-H, wykazując jednocześnie zgodność tych wyników z obliczeniami kwantowochemicznymi. Tym samym zakwestionowali wcześniejsze doniesienia [3], zgodnie z którymi średnie długości wiązań w cząsteczce benzenu były następujące: r_0(C–C) = 1,3971 Å, r_0(C–H) = r_0(C–D) = 1,0805 Å.

Choć korekty te mogą nam wydać się bardzo subtelne, analizowane w szerszym kontekście pokazują, że nawet tak pozornie dobrze rozpoznana cząsteczka, jak C_6H_6, może nadal sprawiać niespodzianki, a wszelkie, nawet relatywnie drobne korekty jej budowy mogą służyć poprawie modeli struktur innych, bardziej złożonych związków organicznych.

[1] https://www.chemistryworld.com/news/benzenes-bond-lengths-corrected/4016266.article
[2] I Heo et al, J. Phys. Chem. Lett., 2022, 13, 8278 (DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c02035)
[3] *S Kunishige* et al, J. Chem. Phys., *2015*, ***143***, *244302* (DOI: 10.1063/1.4937949)

Oprac. Marek Orlik, Fot. *Dreamstime*

eprasa.pl 5e134c6360

Foto – Dreamstime

Śliwki
- niesamowity smak jesieni

Są takie owoce, bez których trudno sobie wyobrazić jesień czy zimę i mowa tu wcale nie o jabłkach, które zapewne od razu przychodzą na myśl po takim stwierdzeniu, a o… śliwkach. Wraz z oliwkami, winogronami i figami szczątki śliwek znaleziono w stanowiskach archeologicznych, których wiek datuje się na epokę neolitu. Przypuszcza się zatem, że śliwki mogły być jednym z pierwszych udomowionych przez ludzi owoców.

Joanna Kurek

Początkowo uprawiane były w Chinach, następnie także w Japonii, a potem w Stanach Zjednoczonych i Europie. Wzmianki na temat uprawy śliw w Andaluzji (regionie południowej Hiszpanii) pojawiły się w artykule w XII-wiecznej pracy rolniczej Ibn al-'Awwama, której arabski tytuł brzmi „*Kitāb al-Filāḥa* (ang. *Book on Agriculture*, czyli „Książka o rolnictwie").

Śliwki są owocami sezonowymi, więc nie można się ich smakiem cieszyć przez cały rok. Obecnie istnieją ich 32 gatunki. W Polsce uprawie śliwek sprzyja nasz klimat, a w wyniku coraz większego zainteresowania tymi owocami ich produkcja zajmuje trzecie miejsce – zaraz po jabłkach i wiśniach. Uprawa śliw należy także do najbardziej powszechnych upraw owoców na terenie Unii Europejskiej. Trzy najczęściej uprawiane gatunki to: śliwa domowa *(Prunus domestica)*, pochodząca z gór wschodnioeuropejskich i kaukaskich, śliwka japońska *(Prunus salicina)* oraz śliwka morelowa *(Prunus symonii)* pochodząca z Chin, przy czym pierwsza z nich nie występuje naturalnie w przyrodzie, czyli jest hodowana przez ludzi.

Najpopularniejsze odmiany śliwek to: węgierki, renklody czy mirabelki. Węgierka zwykła jest jedną z najstarszych odmian śliw. Mirabelka jest małym kulistym owocem o żółtej barwie. Z kolei renklody, mające duże i okrągłe owoce, charakteryzuje soczysty i słodki miąższ. Skórka niektórych gatunków śliwek, gdy stają się bardzo dojrzałe, przybiera wręcz fioletowo-czarną barwę. Owoce te są chętnie zjadane w formie surowej, ale też pod postacią kompotów, konfitur oraz dodaje się je do placków, tart i knedli, czy też stosuje jako kluczowe dodatki do dań głównych. Śliwki kojarzą się też nierozłącznie ze Świętami Bożego Narodzenia, kiedy to, tradycyjnie w postaci konfitury, dodawane są do przełożenia piernika, aby nadać mu ten niepowtarzalny świąteczny aromat i zapach, czy też serwowane jako tradycyjny kompot z suszonych śliwek.

eprasa.pl 5e134c6360

Chemiczny skład śliwek

W surowych śliwkach obecne jest aż ok. 87% wody, a poza tym zawierają one składniki takie, jak (w przeliczeniu na 100 g surowych śliwek): białka 0,8 g, tłuszcze 0,3 g, węglowodany 9,5 g, błonnik 1,4 g. Ponadto oczywiście w owocach tych obecne są składniki mineralne (mikro i makroelementy, w mg/100 g): K: 157, Mg: 7, Ca: 6, P: 16, Fe: 0,3, Zn: 0,1. Są też bogate w witaminy, zarówno te rozpuszczalne w tłuszczach: (w mg) A: 0,1, E: 0,26, K: 6,4 (tu w μg), jak i w wodzie: B_1: 0,06, B_2 0,026, B_3 (niacyna) 0,42, B_5 (kwas pantotenowy) 0,135, B_6 0,03, B_9 0,5 (w μg). Jednak, jak można oczekiwać, zawierają najwięcej witaminy C – 10 mg.

Śliwki wykazują działanie prozdrowotne także dzięki sporym ilościom zawartego w nich błonnika i pektyn, wspomagających prawidłowe działanie układu pokarmowego poprzez zapobieganie zaparciom, co w efekcie zmniejsza ryzyko wystąpienia nowotworów jelita grubego. Pektyny, wraz z kwasami organicznymi zawartymi w śliwkach: winowym i jabłkowym wspomagają ponadto eliminację zbędnych tłuszczów i cholesterolu – z tego punktu widzenia najkorzystniej jest spożywać węgierki oraz renklody.

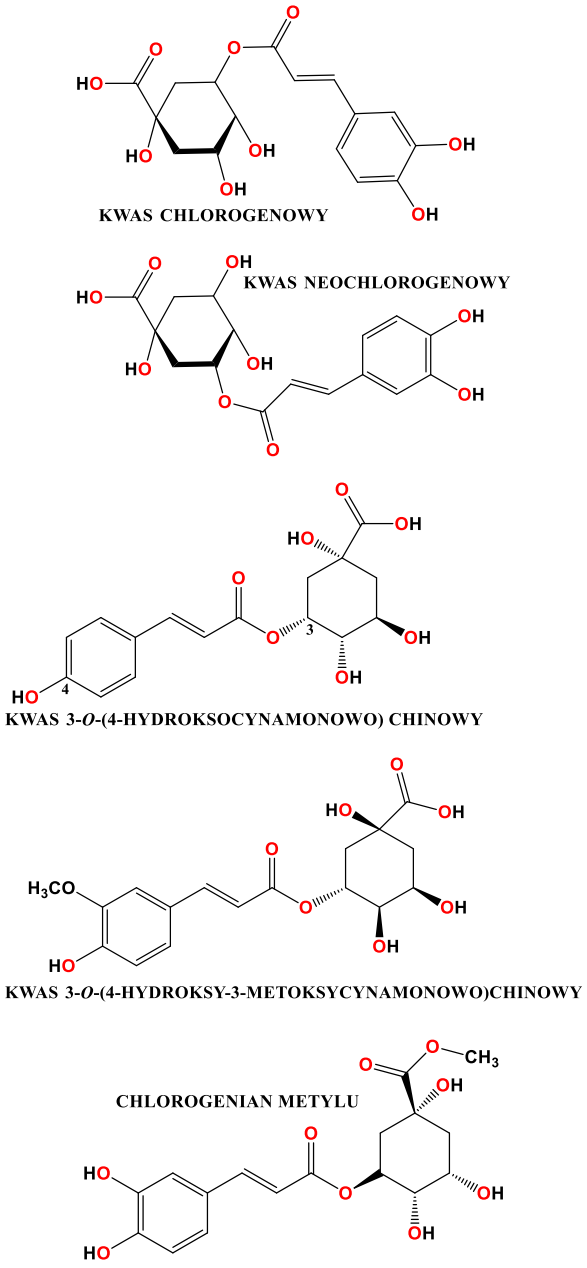
Należy też pamiętać, że poszczególne rodzaje śliwek różnią się kalorycznością (typowa wartość energetyczna to ok. 190 kJ, jednak najbardziej kaloryczne są te suszone: 360 kcal/100g i jednocześnie zawierają też odpowiednio więcej błonnika, bo aż 7,1 g względem śliwek surowych, a także wszystkich już wymienionych składników mineralnych.

Powyższy opis nie wyczerpuje ciekawego składu chemicznego śliwek. Z chemicznego punktu widzenia zarówno miąższ śliwek, jak i ich skórka zawierają, poza wymienionymi wyżej składnikami, także różnorodne związki organiczne warunkujące ich smak i zabarwienie. Surowe śliwki, w zależności od ich rodzaju czy odmiany, zawierają bowiem prozdrowotnie działające polifenole, w tym antocyjany (w ilości 20-250 mg/100 g). Polifenolom przypisuje się różne właściwości prozdrowotne: opóźnianie efektów starzenia, przeciwdziałanie zaburzeniom kardiometabolicznym, działanie antyoksydacyjne, przeciwnowotworowe, antymutagenne i przeciwzapalne. Związki te zlokalizowane są zarówno w skórce, jest ich szczególnie dużo w tych o bardzo ciemnej barwie, jak i miąższu.

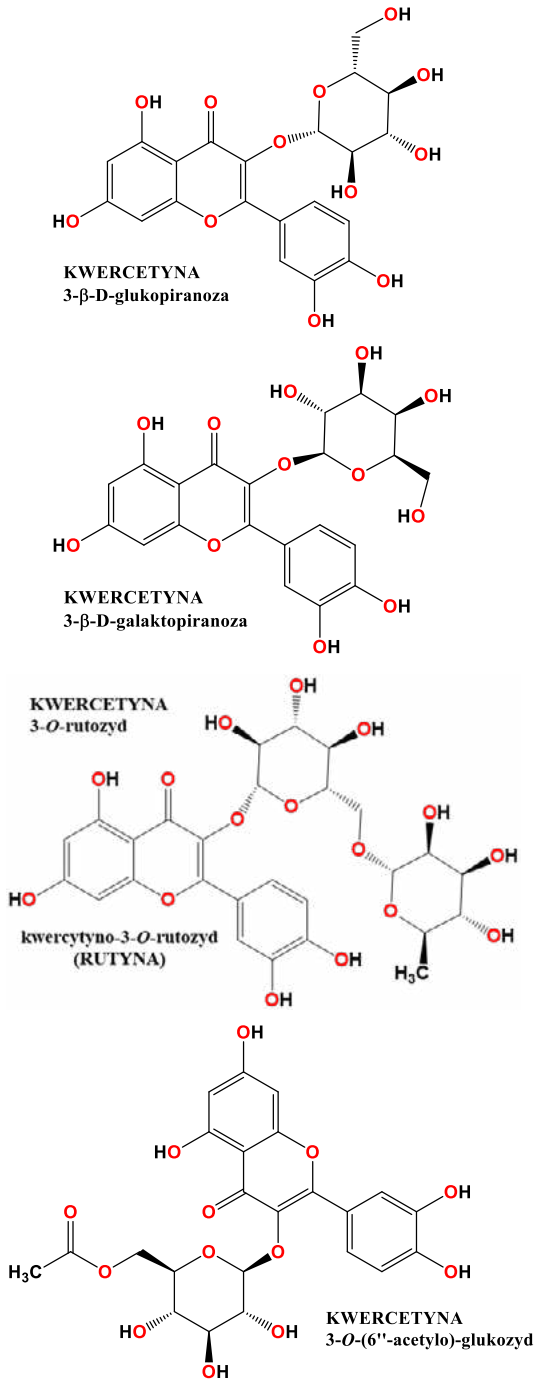
Głównymi związkami polifenolowymi występującymi w śliwkach są: kwasy fenolowe, np. chlorogenowy i neochlorogenowy (Rysunek 1), antocyjany, flawanole, flawonole i kumaryny. Na Rys. 1 zestawiono wzory występujące w śliwkach w największych ilościach kwasów fenolowych: kwas chlorogenowy $C_{16}H_{18}O_9$, kwas neochlorogenowy $C_{16}H_{18}O_9$, kwas 3-*O*-(4-hydroksocynamonowo)chinowy

Fot 1. Różne gatunki śliwek.

eprasa.pl 5e134c6360



Rysunek 1. Główne kwasy fenolowe występujące w śliwkach



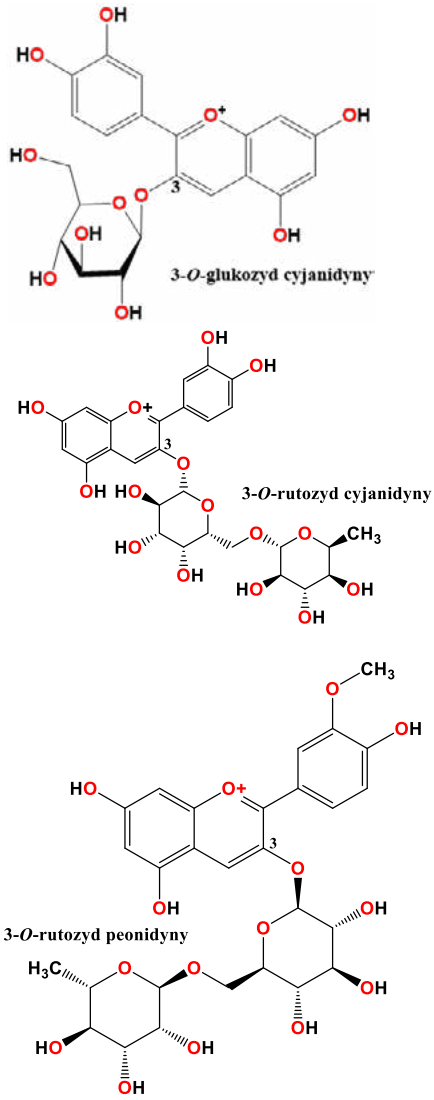
Rysunek 2. Główne flawonole występujące w śliwkach. W opisie każdego wzoru podana jest kwercetyna jako połączona z odpowiednią jednostką cukrową.

$C_{16}H_{18}O_8$, kwas 3-*O*-(4hydroksy-3-metoksycynamonowo) chinowy $C_{17}H_{20}O_9$, chlorogenian metylu $C_{17}H_{20}O_9$.

Flawonole w śliwkach występują w formie glikozydów, w tym przypadku – w postaci cząsteczek flawonoidu kwercetyny, połączonych z jednostkami monosacharydów za pomocą wiązania glikozydowego. W przypadku 3-*O*-rutozydu kwercetyny (podobnie w przypadku 3-*O*-rutozydu cyjanidyny i 3-*O*-rutozydu peonidyny opisanych poniżej) należy wskazać, że fragment cukrowy w tej cząsteczce pochodzi od dwucukru rutynozy, która to stanowi połączenie dwóch monosacharydów: ramnozy i glukozy w formie: 6-*O*-α-L-ramnozylo-β-D-glukozy. Na Rys. 2 zaprezentowano główne flawonole, występujące w śliwkach. Kwercetyna połączona poprzez wiązanie glikozydowe przy 3 atomie węgla swojej cząsteczki z fragmentem disacharydu – rutozydu, tworzy kwercytyno-3-O-rutozyd popularnie określany jako rutyna. Jak powszechnie wiadomo, rutyna wykazuje wszechstronne działanie farmakologiczne ze względu na duże spektrum działania, jak choćby właściwości przeciwzapalne, przeciwutleniające oraz wpływa na zwiększanie elastyczności naczyń krwionośnych. Ponadto w preparatach zawierających witaminę C wspomaga jej przyswajanie.

Poza opisanymi wyżej związkami fenolowymi ostatnią dużą grupę połączeń występujących w śliw-

eprasa.pl 5e134c6360



Rysunek 3. Główne antocyjany występujące w śliwkach.

kach stanowią antocyjany, zbudowane z reszty cukrowej połączonej z aglikonem, którym jest barwny związek z grupy antocyjanidyn. W śliwkach występują dwa antocyjany: cyjanidyna i peonidyna, występujące w połączeniu z jednostkami cukrowymi w postaci kationów flawyliowych, w których dodatni ładunek zlokalizowany jest na atomie tlenu w cyklicznym układzie. Cyjanidyna ma zabarwienie pomarańczowo-czerwone, natomiast peonidyna odznacza się fioletowo-czerwonym zabarwieniem. Wzory 3 głównych antocyjanów znajdujących się w śliwkach przedstawiono na Rysunku 3.

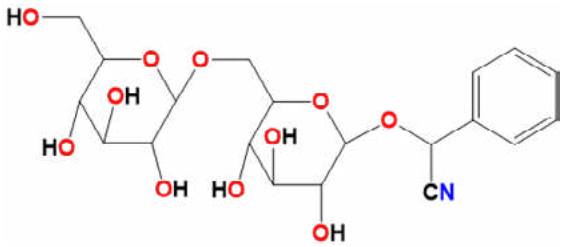
Wszystkie prozdrowotne właściwości śliwek, wynikające z występowaniem w nich cennych związków polifenolowych, czynią je owocami docenionymi przez farmakologię. Wyciągi ze śliwek są stosowane jako składniki leków i różnych preparatów, jak choćby wspomagających i usprawniających działanie układu pokarmowego. Ze względu na to, że zagęszczone ekstrakty ze śliwek zawierają skoncentrowane ilości prozdrowotnych składników, w ostatnich latach opracowywane są procedury pozyskiwania sproszkowanych ekstraktów śliwkowych w celu ich zastosowania w środkach farmakologicznych.

Pestki śliwek też są cenne

Okazuje się także, że również pestki, czyli nasiona śliwek znajdują praktyczne zastosowanie poza ich ewidentną użytecznością w hodowaniu kolejnych sadzonek drzew. W pestkach śliwek obecny jest związek o nazwie amigdalina (**Rys. 4**), nazywana także witaminą B_{17}. Amigdalinę po raz pierwszy wyodrębnili z gorzkich migdałów w 1830 roku francuscy chemicy: Pierre-Jean Robiquet i Antoine François Boutron-Charlard.

Amigdalina jest obecna w pestkach nie tylko śliwek, ale także wielu innych owoców: migdałowcu zwyczajnym, pigwie pospolitej, czeremsze, morelach, wiśniach i brzoskwiniach. Po spożyciu związek ten w ustroju ulega rozkładowi na część cukrową, kwas cyjanowodorowy i aldehyd benzoesowy. Ciekawe jest to, że pierwsze badania nad działaniem amigdaliny rozpoczęto w XIX wieku i dowiedziono, że wykazuje ona zdolność do niszczenia komórek nowotworowych. Do dziś bywa uznawana za do pewnego stopnia pomocną w walce z rakiem.

Poza tym z pestek śliwek, a dokładniej z ich bielma tłoczony jest (w procesie na zimno) olej o ciemnożółtej barwie i charakterystycznym aromacie, odznaczający się właściwościami nawilżająco-odżywczymi. Składnikami oleju są kwasy: oleinowy, linolowy oraz witaminy E i B, a także β-karoten. Olej ten ma zastosowanie do pielęgnacji skóry jako: baza pod makijaż, regenerujące serum, dodatek do kosmetyków *anti-aging*, balsamów nawilżających, odżywek do włosów, maseczek, peelingów i preparatów



Rysunek 4. Pestki śliwek i budowa cząsteczki amigdaliny

eprasa.pl 5e134c6360

nawilżających do skóry dłoni oraz stóp. Poza tym korzystnie działa na włosy, nadając im wspaniały połysk, zapobiegając rozdwajaniu się końcówek, a także poprawiając kondycję skóry głowy.

Na koniec zaznaczmy, że również kora śliw wykazuje prozdrowotne właściwości. Przykładowo wyciąg z takiej kory jest stosowany w leczeniu schorzeń prostaty, a wyciąg z kory śliwy japońskiej powoduje zakwaszenie moczu, co zapobiega bakteryjnemu zapaleniu pęcherza.

Kulinarne zastosowania śliwek

Nie sposób nie pisać o śliwkach, nie podkreślając ich smakowych zalet i wynikających z tego różnych kulinarnych zastosowań. Śliwki spożywane są w formie surowej przez cały okres trwania ich sezonu, jednak w celu ich późniejszych zastosowań kulinarnych należy je odpowiednio przetworzyć. Konfitury i powidła stosowane są jako nadzienie do świątecznego i nie tylko piernika lub spożywane z chlebem. **Fot. 2** pokazuje poszczególne etapy przygotowania konfitury śliwkowej.

Poza tym wymienić też należy smaczne i popularne ciasta: placki, drożdżówki i tarty ze śliwkami, czy też knedle ze śliwkami. Poza sezonem śliwki występują także w postaci kompotów i soków, ale też jako śliwki suszone, a nawet śliwki… wędzone. Śliwki suszone są dodawane do wypieku bochnów chleba, bigosu, na bazie śliwek sporządza się sosy i marynaty do mięs, czy też jako farsz do schabu (schab ze śliwką). Stanowią też smaczne nadzienie cukierków czekoladowych – śliwki w czekoladzie (**Fot. 5**). Poza wspomnianymi kompotami, śliwki stanowią aromatyczną bazę innych napojów, takich jak: nalewki śliwkowe, śliwowica i bałkańska rakija.

Fot. 2. Poszczególne etapy przygotowania konfitury śliwkowej.

Fot. 3. Stek wołowy z serem mozzarellą i śliwkami. Foto – Dreamstime

Podsumowanie

Zgodnie z naszą obecną wiedzą, śliwki, poza ich niewątpliwymi walorami smakowymi i szerokim spektrum zastosowań kulinarnych, stanowią cenne źródło zestawu istotnych dla naszego zdrowia związków fenolowych, interesujących także z chemicznego punktu widzenia. Warto je zatem włączać do diety w czasie trwania ich sezonu – jesienią, a w pozostałych miesiącach korzystać z różnorodnych przetworów

Fot. 4. Ciasto ze śliwkami. Foto – Dreamstime

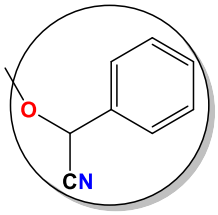
eprasa.pl 5e134c6360

Fot. 5. Śliwki suszone oraz jako nadzienie cukierków czekoladowych.

jak śliwki suszone, wędzone konfitury, aby nadal dostarczać organizmowi tych wszystkich cennych związków.

Zadania

1. Analizując budowę fragmentu cząsteczki amigdaliny (bez części cukrowej) podaj, ile wiązań typu σ i π występuje w tym jej fragmencie?



Odpowiedź: wiązań typu σ: 10 i π: 5.

2. Oblicz zawartość (w $\%_{mas.}$) węgla, tlenu, wodoru i azotu w cząsteczce amigdaliny $C_{20}H_{27}NO_{11}$.

Odpowiedź: Masa molowa: 457,43 g/mol, 52,47 $\%_{mas.}$ C, 38,48 $\%_{mas.}$ O, 5,90 $\%_{mas.}$ H i 3,06 $\%_{mas}$ N.

3. Za pomocą odpowiednich obliczeń wykaż, który z antocyjanów: 3-*O*-rutozyd peonidyny czy 3-*O*-rutozyd cyjanidyny charakteryzuje się większą zawartością węgla w cząsteczce (w $\%_{mas}$)

Odpowiedź:

$C_{28}H_{33}O_{15}$ – 3-*O*-rutozyd peonidyny, masa molowa = 609,6 (g/mol), 55,12%C,

$C_{27}H_{31}O_{15}$ – 3-*O*-rutozyd cyjanidyny, masa molowa = 595,5(g/mol), 54,41 %C.

większą zawartość węgla ma 3-*O*-rutozyd peonidyny.

Dr Joanna Kurek
Wydział ChemiiUniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

[1] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan Warszawa 2003.
[2] M.N. Clifford. Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. J. Sci. Food Agric. 2000, 80, 1063 – 1072.
[3] A. Michalska, A. Wojdyło, G. P. Łysiak, A. Figiel, Chemical Composition and Antioxidant Properties of Powders Obtained from Different Plum Juice Formulations. Int. J. Mol. Sci. 2017, 18, 1, 176.
[4] D. Walkowiak-Tomczak, J. Reguła, G. Łysiak, Physico-chemical properties and antioxidant activity of selected plum cultivars fruit. Acta Sci. Pol. Technol. Aliment. 2008, 7, 15–22.
[5] A. Michalska, A. Wojdyło, K. Lech, G.P. Łysiak, A.Figiel, Physicochemical properties of whole fruit plum powders obtained using different drying technologies. Food Chem. 2016, 207, 223–232.
[6] M. Franklin, S.Y. Bu, M.R. Lerner, E.A. Lancaster, D. Bellmer, D. Marlow, S.A. Lightfoot, B.H. Arjmandi, D.J. Brackett, E.A. Lucas, i inni. Dried plum prevents bone loss in a male osteoporosis model via IGF-I and the RANK pathway. Bone 2006, 39, 1331–1342.
[7] G. Noratto, H.S.D. Martino, S. Simbo, D. Byrne, S.U. Mertens-Talcott, Consumption of polyphenol-rich peach and plum juice prevents risk factors for obesity-related metabolic disorders and cardiovascular disease in Zucker rats. J. Nutr. Biochem. 2015, 26, 633–641.
[8] M.I. Gil, F.A. Tomás-Barberán, B. Hess-Pierce, A.A. Kader, Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 4976–4982.

Foto – Dreamstime

eprasa.pl 5e134c6360

Foto – Dreamstime

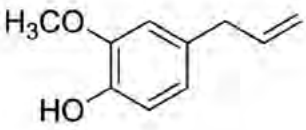
Zapachy świąt

Domowe pierniczki, grzaniec, świeża choinka, pomarańcze… Tak, to właśnie z ich aromatami kojarzy nam się Boże Narodzenie. Czy ktoś jednak zastanawiał się nad tym, co tak naprawdę jest odpowiedzialne za to, że choinka pachnie lasem, a piernik złożoną nutą korzennych przypraw? O substancjach chemicznych nadających niepowtarzalny zapach świętom Bożego Narodzenia opowiem w dzisiejszym artykule.

Anna-Maria Tryba

Wszyscy zdajemy sobie sprawę z tego, że zapachy wywierają ogromny wpływ na nasze emocje. Unoszący się gdzieś aromat może w mgnieniu oka przywołać najodleglejsze wspomnienia. Wyciągając świeżo upieczony piernik prosto z piekarnika większość ludzi przenosi się w dni swojego dzieciństwa, czekania na Święta. Wyczuwamy aromaty, takie jak zapach goździków, cynamonu, kardamonu, gałki muszkatołowej czy wanilii i imbiru. Kiedy rozkładamy nasz świąteczny piernik na składniki „pod mikroskopem", okazuje się, że za wszystkim stoi jak zwykle chemia.

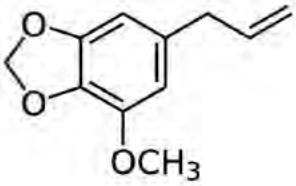
Każda z przypraw zawiera w sobie mnóstwo olejków eterycznych, których głównymi składnikami są najczęściej organiczne związki chemiczne. I tak, za swój niepowtarzalny, korzenny aromat w goździkach odpowiedzialny jest eugenol, czyli **1,2-metoksy-4-(2-propenylo)-fenol.**



Eugenol

Jak łatwo się domyślić jest to związek organiczny, zaliczany do grupy fenoli, ale także do grupy terpenów, których nazwa wywodzi się od terpentyny, będącej składnikiem żywic drzew iglastych. To właśnie w dużej mierze dzięki niej wyczuwamy żywiczny, przyjemny zapach drzew iglastych. Co ciekawe, eugenol jest również jednym ze składników zawartych w olejku eterycznym cynamonu.

Zbyt duże spożycie eugenolu jest jednak szkodliwe, dlatego stosowane w przemyśle spożywczym jego stężenie jest dużo niższe od progu szkodliwości. Kolejnym związkiem, który spożyty w nadmiernej ilości może być szkodliwy jest **mirystycyna** – główny składnik olejku eterycznego występującego w gałce muszkatołowej.

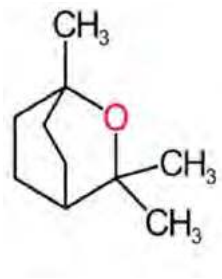


Mirystycyna

Jest to również pochodna fenolu, która w większej ilości działa psychoaktywnie na organizm, powodując efekty zbliżone do tych, które daje marihuana.

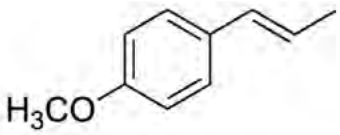
Do grupy terpenów należy też związek o nazwie cyneol, czyli 1-8-epoksy-p-metan. Możemy spotkać ten związek w kilku znanych przyprawach, między innymi rozmarynie, kardamonie czy imbirze. Ma przyjemny zapach kamfory i stosowany jest głównie jako składnik kompozycji zapachowych i środków do pielęgnacji jamy ustnej. Związek ten ma szerokie zastosowanie nie tylko w przemyśle spożywczym, ale również farmaceutycznym, dzięki swoim działaniom przeciwzapalnym i przeciw infekcyjnym.

eprasa.pl 5e134c6360



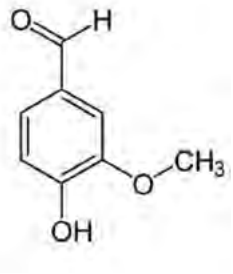
Cyneol

Związkiem mającym równie „dobre” właściwości dla naszego organizmu, a spotykanym wśród świątecznych zapachów jest anetol. Ta pochodna fenylopropenu, występująca naturalnie w olejkach eterycznych anyżu oraz kopru włoskiego, ma silne właściwości antybakteryjne i przeciwgrzybicze. Stosowany jest do produkcji anyżowych napojów alkoholowych, takich jak turecka raki czy grecka ouzo.



Anetol

A teraz czas na wszystkim nam znaną wanilię, a tak naprawdę wanilinę! Otrzymywana między innymi z eugenolu, wanilina jest głównym składnikiem zapachowym wanilii.



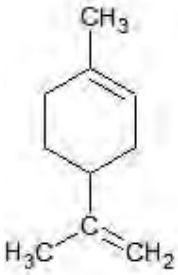
Wanilina

Jest to pochodna benzaldehydu. Ma przyjemny słodki zapach i jest nieodłącznym składnikiem domowych wypieków. Ponadto stosowana jest jako składnik perfum oraz innych kosmetyków, a także do produkcji cukru wanilinowego. Roczne zapotrzebowanie na wanilinę wynosi aż ok. 10,5 tysięcy ton!

Foto – Dreamstime

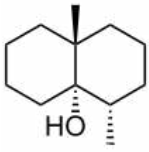
Wśród bożonarodzeniowych wypieków ważną pozycję stanowią również wyroby z marcepanu. Swój zapach i smak marcepan zawdzięcza szeroko znanemu i omawianemu w szkole **aldehydowi benzoesowemu**, który powstaje z obecnej w gorzkich migdałach amigdaliny. To najprostszy aldehyd zapachowy, stosowany także w przemyśle perfumeryjnym, farmacji i w produkcji barwników.

Dla wielu z nas nadejście świat Bożego Narodzenia zwiastuje również zapach pomarańczy. Cytrusy swój niepowtarzalny zapach zawdzięczają **limonenowi**, zawartemu w skórce. Związek ten jest także świetnym rozpuszczalnikiem, komponentem farb i detergentów.



Limonen

Jednak nie same słodkości stanowią o niezwykłości Bożego Narodzenia. Nie ma w końcu Wigilii bez karpia. Za jego charakterystyczny błotnisty zapach odpowiedzialna jest geosmina. Jest to cykliczny nasycony alkohol. Okazuje się, że ludzki nos jest wyjątkowo wrażliwym sensorem do wykrywania geosminy w powietrzu. Człowiek jest zdolny do rozpoznania tego zapachu nawet wtedy, gdy koncentracja tego związku wynosi zaledwie 5 cząsteczek na bilion. Zapach geosminy można usunąć przez dodanie do ryb octu (zachodzi wtedy proces estryfikacji).

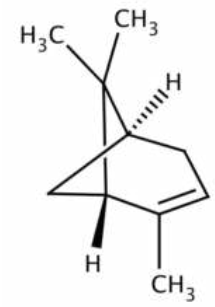


Geosmina

Myślę, że nikt również nie wyobraża sobie Bożego Narodzenia bez pięknie przystrojonego drzewka. Zatem jaki

eprasa.pl 5e134c6360

zapach ma choinka? Leśny, żywiczny, świąteczny. Tę charakterystyczną nutę aromatyczną drzewa iglaste zawdzięczają związkowi organicznemu o nazwie **α – pinen.** Jest to węglowodór z grupy terpenów.



α – pinen

Tajniki pozyskiwania olejków eterycznych

Aby czuć zapach świąt dłużej, nie musimy co drugi dzień piec piernika i codziennie obierać pomarańczy. Z pomocą mogą nam przyjść wyekstrahowane bądź sztuczne olejki eteryczne. Stanowią one wtórne metabolity, które pozyskuje się ze świeżych lub suszonych roślin. Pierwsze tego typu mikstury stosowali już starożytni Egipcjanie, którzy niezwykle cenili sobie wpływ zapachów na ogólną kondycję organizmu. Olejków powszechnie używano także do balsamowania zwłok, korzystając z ich silnie antyseptycznych właściwości. Obecnie te ciekłe, lotne substancje zapachowe wytwarza się różnymi metodami (destylacja parowa, wytłaczanie, ekstrakcja). Podobno z ok. 70 kg surowca roślinnego uzyskuje się za pomocą ekstrakcji jedynie 2 litry olejku.

Naturalne źródła substancji zapachowych są różne. Na przykład olejek kadzidłowca otrzymuje się z żywicy, a inne ze skórki owocu (np. olejek pomarańczowy). Najpowszechniejszy sposób wytwarzania olejków to destylacja parowa. W trakcie tego procesu rośliny są umieszczane w aparacie destylacyjnym, który jest ogrzewany przez przepływającą parę. Substancje lotne zawarte w roślinie zaczynają łączyć się z parą, a następnie zostają wprowadzone do chłodnicy, gdzie podlegają procesowi skraplania. Pozyskaną ciecz gromadzi się w odbieralnikach. Na powierzchni cieczy unosi się nierozpuszczalna warstwa olejku, zaś na dnie zalega produkt uboczny procesu tzw. woda aromatyczna.

Aby wypełnić całe pomieszczenie pięknym, świątecznym zapachem, wystarczy zaaplikować ok. 10 kropli wybranego olejku (np. cynamonowego) na podgrzewaną świeczką powierzchnię wody. Zapachy te można dowolnie mieszać i decydować o ich intensywności. Większość olejków, które wpisują się w wigilijny klimat doskonale usuwa stres, zmęczenie, a także zapobiega rozprzestrzenianiu się drobnoustrojów chorobotwórczych, dzięki czemu zadbamy nie tylko o świąteczny nastrój, ale i zdrowie.

Święta pachną wyjątkowo i niepowtarzalnie, ale trzeba pamiętać że za każdym zapachem, aromatem czy smakiem, stoi szereg związków chemicznych. A zatem – wesołych, pachnących chemią Świąt!

Dr inż. Anna-Maria Tryba
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Foto – Dreamstime

eprasa.pl 5e134c6360

Foto – Adobe Stock

Sztuczna inteligencja zbada nanocząstki

Program, który wykorzystuje sztuczną inteligencję do przewidywania toksyczności i właściwości nanocząstek tlenków metali przygotowują naukowcy z Gdańska. Dzięki aplikacji nanoQSAR Toolbox można będzie wirtualnie przeszukiwać miliony nieznanych jeszcze światu materiałów, by znaleźć te o najlepszych właściwościach, które jednocześnie są bezpieczne dla zdrowia człowieka i dla środowiska.

Nanocząstki – w uproszczeniu mówiąc – to struktury o średnicy 1-100 nm (takich rozmiarów nie widać jeszcze pod mikroskopem optycznym). To zwykle układy połączonych ze sobą różnych cząsteczek chemicznych. Mogą przybierać niezwykłe kształty – np. piłek, rurek, włókien, sześcianów, klatek, igiełek...

Właściwości nanocząstek są często zupełnie inne niż właściwości związków chemicznych, z których się składają. Możliwości projektowania nanocząstek są praktycznie nieograniczone. Dlatego nanomateriały – a więc materiały zbudowane z nanocząstek – są tak atrakcyjnym tematem do badań.

Prof. Tomasz Puzyn z Uniwersytetu Gdańskiego i spółki QSARLab – spin-offu założonego przez pracowników Wydziału Chemii UG – tłumaczy w rozmowie z portalem Nauka w Polsce, że wśród nanocząstek cieszących się największym zainteresowaniem naukowców i przemysłu były dotąd nanocząstki tlenków metali, zwłaszcza tlenku tytanu, cynku i krzemu.

I tak ditlenek tytanu jest nadzieją w produkcji farb, ogniw fotowoltaicznych, ma świetne możliwości katalityczne, a także potencjał w zastosowaniach medycznych i kosmetykach. Pytanie, w co ten związek "przystroić" w skali nano, żeby najlepiej wykorzystać jego potencjał.

Teraz firmy, które korzystają z tlenku tytanu i mają nadzieję, że stosowane przez nie nanocząstki da się jeszcze udoskonalić, zyskają nowe narzędzie do poszukiwania nanocząstek o wymarzonych właściwościach.

Wykorzystując dostępne zbiory danych o właściwościach nanocząstek, zespół ze spółki QSARLab przygotował program o nazwie nanoQSAR Toolbox (w skrócie: nQTb) bazujący na sztucznej inteligencji, który prognozuje, jakie będą właściwości innych nanocząstek, również takich, które nigdy jeszcze nie powstały w żadnym laboratorium świata.

Program jest w stanie przewidzieć właściwości danego nanomateriału oraz sprawdzić, czy będzie on toksyczny i szkodliwy dla środowiska. A informacje takie będzie można uzyskać zanim jeszcze zacznie się pracę nad syntezą takiego układu. „Pozwoli to uniknąć niepotrzebnych kosztów i oszczędzić czas, eliminując błędy jeszcze przed ich popełnieniem" – komentuje prof. Puzyn. Na razie program jest w stanie przewidzieć właściwości nanocząstek na bazie ditlenku tytanu, a z czasem – również tlenku cynku i krzemu.

Do tej pory nowe nanocząstki przygotowywane były „empirycznie". "W laboratoriach syntetyzowano np. 5 nowych nanocząstek z tlenkiem tytanu i testowano ich właściwości, co trwało miesiącami czy latami. A teraz – dzięki naszej aplikacji – można będzie szybko przetestować w komputerze właściwości i wstępnie sprawdzić toksyczność 5 mln różnych nanocząstek" – opisuje naukowiec.

Prof. Puzyn zdradza, że jedno z rozwiązań znalezione dzięki modelom matematycznym zaimplementowanym w programie już wkrótce trafi do produkcji. „W urządzeniach wentylacyjnych stosuje się katalizatory z nanocząstkami tlenku tytanu. Pomagają one m.in. skuteczniej wychwytywać i niszczyć wirusy z powietrza" – opisuje. Stosowane jednak dotąd nanocząstki, aby lepiej działały, należało naświetlać światłem UV, co nie było rozwiązaniem optymalnym. Poszukiwano więc nanocząstek, które działałyby równie skutecznie, ale oświetlone światłem widzialnym. Takie nanocząstki – dzięki programowi z Gdańska – już się udało znaleźć i wstępnie przetestować. Ich wdrożeniem do produkcji zajmuje się już jedna z polskich firm.

Badacze współpracują też z Chińską Akademią Nauk w poszukiwaniach nanocząstek, które wykorzystywane będą w transporcie leków do mózgu w terapii chorób neurodegeneracyjnych (np. choroba Alzheimera, Parkinsona).

Naukowiec zaznacza, że prognozowanie właściwości nanocząstek to o wiele trudniejsze zadanie niż prognozowanie właściwości „klasycznych" związków chemicznych. Nanocząstki bowiem mogą zmieniać swoją budowę i kształt w zależności od warunków, w jakich będą się znajdować. I tak np. w różnych warunkach nanocząstki mogą łączyć się w większe aglomeraty albo rozpadać na mniejsze części. A to prowadzi do zmian w ich właściwościach. Naukowiec podaje przykład, że w jamie ustnej, gdzie pH jest wyższe, ta sama nanocząstka może mieć zupełnie inne właściwości niż w żołądku, gdzie odczyn jest silnie kwaśny.

Takiego zaś rodzaju informacje trzeba uwzględnić, jeśli chce się prognozować toksyczność danej nanocząstki i możliwości jej użycia w konkretnych zastosowaniach. I nad tym właśnie pracują polscy naukowcy.

O wyzwaniach związanych z opisem struktury nanocząstek na potrzeby informatyki predyktywnej zespół z UG i QSAR Lab wspólnie z naukowcami z kilku ośrodków na świecie pisze w artykule opublikowanym właśnie w "Nature Nanotechnology" https://www.nature.com/articles/s41565-022-01173-6.

Na razie ludzka wyobraźnia ogranicza ludzi w projektowaniu nanocząstek o niezwykłych właściwościach. Programy wykorzystujące sztuczną inteligencję i uczenie maszynowe mają wspomóc ludzką wyobraźnię i umożliwić szybsze wymyślanie i testowanie nieznanych nanocząstek o niewyobrażalnych właściwościach. Dzięki polskim naukowcom wspomaganie wyobraźni zyskują badacze projektujący nowe nanomateriały.

Prace nad aplikacją możliwe są dzięki dwóm grantom z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

PAP – Nauka w Polsce, Ludwika Tomala

eprasa.pl 5e134c6360

Zatrucie Odry

Katastrofa ekologiczna na Odrze w lipcu i sierpniu br. ze względu na skalę zjawiska poruszyła nie tylko wędkarzy, ekologów, ale szeroką opinię społeczną. Po obu stronach Odry zadawano sobie pytanie, co lub kto jest winien tej katastrofy?

Pod koniec września opublikowano niezależnie dwa raporty: polski i niemiecki. W polskim naukowcy dowiedli, że do śnięcia ryb doprowadziła szybko działająca toksyna wytworzona przez „złote algi", w niemieckim raporcie wskazano na zasolenie. W polskim raporcie stwierdzono, że śnięcia nie spowodowały metale ciężkie, pestycydy ani substancje ropopochodne. Z kolei masowy zakwit mikroglonów wywołały nakładające się na siebie czynniki: zmiana parametrów wody – w tym wzrost zasolenia wywołany suszą hydrologiczną, upały podnoszące temperaturę wody do 27°C i wysokie, większe niż w ubiegłych latach, nasłonecznienie, które przyspiesza rozwój glonów. Wnioski te wyciągnięto na podstawie wykonanych ponad 36 000 badań.

Zespół 49 naukowców z renomowanych państwowych instytutów badawczych i uczelni przeanalizował kilkadziesiąt tysięcy wyników badań i 200 pozycji literatury zagranicznej. Eksperci dokonali analizy zdjęć satelitarnych i innych dostępnych materiałów badawczych z okresu poprzedzającego masowe śnięcie ryb oraz z czasu, kiedy zjawisko było obserwowane na rzece. Przygotowany przez zespół raport składa się z ekspertyz naukowych, wraz z wynikami badań. Dokument zawiera pogłębione analizy, dotychczasowe ustalenia oraz rekomendacje. Raport powstał pod redakcją dr hab. Agnieszki Kolady z Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego, która wnioski przedstawiła 29 września 2022 r. podczas konferencji podsumowującej prace zespołu. Dokument opublikowano 30 września 2022 roku. Raport Zespołu do spraw sytuacji powstałej na rzece Odrze, powołanego przez minister klimatu i środowiska, stanowi podstawę dalszych kierunkowych badań, dla wyjaśnienia przyczyn katastrofy.

Główny trop – *Prymnesium parvum*

Po katastrofie na Odrze został uruchomiony interwencyjny monitoring, który pobierał dobowe próbki. Pobierano je w 37 punktach, rozmieszczonych na całej długości rzeki. Do 20 września wykonano ponad 20 tys. oznaczeń – wyjaśniła dr hab. Agnieszka Kolada z Instytutu Ochrony Środowiska – Państwowego Instytutu Badawczego.

Po tym, jak zaobserwowane zostały cykliczne, dobowe zmiany natlenienia wody, pojawiło się podej-

eprasa.pl 5e134c6360

rzenie zakwitu glonów. Po wykluczeniu najczęściej występujących w naszym kraju gatunków, próbki trafiły do dalszych analiz do laboratorium naukowego w Instytucie Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie. W sierpniu naukowcy stwierdzili obecność mikroglonów *Prymnesium parvum*, tzw. „złotych alg". To rzadko występujące mikroskopijne glony, które na ogół żyją w wodach przybrzeżnych morskich, ale adaptują się do warunków panujących w rzekach, zwłaszcza na terenach przemysłowych, gdzie występuje zwiększone zasolenie oraz w stawach hodowlanych i innych płytkich zbiornikach wodnych. „Złote algi" są gatunkiem słabo jeszcze poznanym przez naukowców. Procedur dotyczących monitoringu wód pod kątem występowania *Prymnesium parvum* nie ma w rekomendacjach unijnych ani w zaleceniach Komisji Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku HELCOM, która powstała w celu monitorowania stanu wód.

Pojawienie się masowych zakwitów mikroglonów na całej długości dużej rzeki jaką jest Odra, jest przypadkiem zaskakującym dla naukowców, ale nie jedynym, jaki był dotąd obserwowany. Do zakwitów *Prymnesium parvum* dochodziło już na rzekach i zbiornikach wodnych oraz w wodach morskich na wszystkich kontynentach oprócz Antarktydy. Z masowymi zakwitami „złotych alg" zmaga się obecnie USA, zakwity obserwowano również w wodach w Chinach, Izraelu i w Australii. W Europie „złote algi" rozpoznawane były już od lat 20-tych ubiegłego wieku m.in. w Holandii. W 1990 roku zaobserwowano zakwit *Prymnesium parvum* i śnięcie ryb w rezerwacie Botshol, w Utrechcie, składającym się z dwóch płytkich jezior, rowów i trzcinowisk, powstałych w wyniku wydobycia torfu w XVII wieku. Masowe śnięcie ryb z powodu zakwitu „złotych alg" odnotowała również Norwegia, gdzie łącznie zebrano 750 ton ryb hodowlanych. Co ciekawe, zakwit „złotych alg" nie zawsze oznacza obecność ichtiotoksyn zabójczych dla ryb i innych organizmów posiadających skrzela. Do wytworzenia przez algi prymnezyn dochodzi w określonych sytuacjach, np. przy nagłej zmianie parametrów wody – do których należy zwiększenie, ale również zmniejszenie zasolenia. Nie ma jednak w Europie ani na świecie ściśle określonych warunków granicznych, w jakich występuje zakwit. Nie ma również precyzyjnych wzorców badawczych dotyczących zabójczych dla ryb prymnezyn.

Pionierskie badania nad toksynami „złotych alg"

Obecność dużych ilości ichtiotoksyn w próbkach pobranych z Odry i Kanału Gliwickiego we wrześniu 2022 r. stwierdzili eksperci z laboratorium Uniwersytetu Gdańskiego. Wyniki potwierdziły analizy przeprowadzone przez laboratorium Uniwersytetu Wiedeńskiego. W toku dalszych prac naukowcy z Uniwersytetu Gdańskiego wyizolowali DNA oraz RNA prymnezyn. Badacze pracują obecnie nad stworzeniem wzorca, który umożliwi precyzyjne oznaczenie tych mało poznanych ichtiotoksyn.

W Unii Europejskiej nie istnieją jeszcze standardy badawcze w tej dziedzinie. Zbadanie prymnezyn pozwoli na

Próbki pobierano w 37 punktach na całej długości rzeki. Foto – Dreamstime

bardziej precyzyjne określenie warunków, w jakich może dojść do uwalniania toksyn. Pomoże to również w określeniu prawdopodobieństwa wystąpienia zakwitów „złotych alg" w wodach śródlądowych. Obecnie wiadomo, że zjawisku sprzyjają wysokie temperatury i nasłonecznienie, zwiększone zasolenie wody oraz jej słaby przepływ – *Prymnesium parvum* podobnie jak inne glony, szczególnie chętnie namnażają się w płytkich, stojących lub słabo płynących wodach.

Cykliczne śnięcia ryb na Odrze

Zgodnie z ustaleniami naukowców śnięcie ryb w Odrze nie było procesem ciągłym, ale cyklicznym. Było obserwowane nie tylko w nurcie rzeki, ale również w zbiornikach wodnych, które mają połączenie z Odrą, np. w Jeziorze Bajkał oraz w starorzeczach, zastoiskach i kanałach, które mają połączenie z Odrą, w tym w Kanale Gliwickim.

– Od końca lipca do 12 września łącznie na terenie pięciu województw zebrano 249 ton śniętych ryb – wyjaśniła dr hab. Agnieszka Kolada z Instytutu Ochrony Środowiska. – Z kolei badania toksykologiczne na obecność ponad 300 substancji, w tym metali ciężkich, wykluczyły zanieczyszczenia jako przyczynę masowego śnięcia w Odrze. Wykluczono również śnięcie z powodu bakterii, wirusów i pasożytów.

Badane ryby miały ostre uszkodzenia narządów najsilniej ukrwionych. Obraz tych tkanek wskazywał na szybką, gwałtowną śmierć z powodu jakiegoś czynnika, który szybko działa. To nie była długotrwała ekspozycja, musiały zajść jakieś gwałtowne zmiany środowiskowe, które taki dały taki obraz tkanek.

Zaburzenia procesów hematopoetycznych i uszkodzenia skrzeli najprawdopodobniej są związane z działaniem toksyn hemolitycznych. To dało podstawy do postawienia hipotezy o toksycznym działaniu „złotej algi".

eprasa.pl 5e134c6360

Szczególne warunki hydrologiczne i meteorologiczne latem 2022 roku

Wystąpieniu zjawiska masowego zakwitu mikroglonów sprzyjały upały i bardzo wysokie nasłonecznienie, które w lipcu 2022 r. przekroczyło normy o 30%. Temperatura wody w Odrze średnio wynosiła 27°C. Wysokie temperatury i dodatkowo brak opadów przyczyniły się do zmian parametrów wody, w tym wzrostu poziomu zasolenia.

- Przepływy również były bardzo niskie, co oznacza, że woda w rzece prawie stała, co ma ogromne znaczenie dla jakości wody. Ten sam ładunek substancji wprowadzonych do rzeki, przy niskim stanie wody, będzie się objawiał dużo wyższym stężeniem – powiedziała dr hab. Agnieszka Kolada. Zjawisko to potwierdzają analizy przewodności, stężenia chlorków, pH wody w okresie trwania katastrofy.
- Trzeba pamiętać, że Odra jest rzeką o złym stanie ekologicznym, płynie przez tereny przemysłowe. Zasolenie miejscami, zwłaszcza w kanałach na Śląsku, które mają połączenie z rzeką, jest zbliżone do wartości, jakie są notowane w Bałtyku. Jednak, co warto zaznaczyć, stan wody, pod względem jakości w 2022 roku nie odbiegał od danych z monitoringu, jakie od lat są charakterystyczne dla tej rzeki – dodała ekspertka.

Naukowcy prowadzący analizy w ramach zespołu nie stwierdzili wystąpienia dodatkowych, poza istniejącymi czynników, które mogłyby doprowadzić do masowego śnięcia ryb i małży w Odrze.

Dotychczas zgromadzone dowody naukowe wskazują, że do katastrofy na Odrze doszło w wyniku masowego zakwitu mikroglonów *Prymnesium parvum*, które wytworzyły zabójcze dla ryb toksyny. Zjawisku sprzyjały specyficzne warunki hydrologiczno-meteorologiczne, które przyczyniły się do zmiany parametrów wody. Za poparciem tezy o działaniu ichtiotoksyn przemawia również fakt, że w Odrze masowo ginęły wyłącznie organizmy wodne posiadające skrzela.

Eksperci uznali, że są podstawy, aby stwierdzić, że w 2022 r. wystąpiły wszystkie warunki, by powstał masowy zakwit inwazyjnego, obcego gatunku mikroglonów. Zdaniem naukowców istnieje również ryzyko, że masowy zakwit „złotych alg" na Odrze się powtórzy. Możliwe jest również rozprzestrzenianie się *Prymnesium parvum* na inne rzeki i jeziora na terenie Polski. Dlatego zespół ekspertów analizował metody zwalczania „złotych alg" stosowane w innych krajach na świecie. Planowane są dalsze analizy w tym kierunku.

W trakcie prac Zespołu do spraw sytuacji powstałej na rzece Odrze Inspekcja Ochrony Środowiska skontrolowała również Wisłę. Obecności „złotych alg" w jej wodach nie stwierdzono.

Monitoring jakości wód i prace badawcze są kontynuowane

Mimo obecności „złotych alg" na całej długości Odry, w jej starorzeczach i niektórych kanałach, inne czynniki, które mogły doprowadzić do masowych śnięć organizmów wodnych nadal są brane pod uwagę. Prace badawcze są więc kontynuowane. Na obecnym etapie poszczególne wątki będą jednak badane kierunkowo, przez wyspecjalizowane zespoły i jednostki. Laboratorium Uniwersytetu

W Kanale Gliwickim najczęściej przekraczane były normy zanieczyszczeń.

eprasa.pl 5e134c6360

Gdańskiego kontynuuje badania genetyczne nad „złotymi algami" i wytwarzanymi przez nie toksynami. Instytut Rybactwa Śródlądowego – Państwowy Instytut Badawczy nadal prowadzi badania nad „złotymi algami". Z kolei służby środowiskowe nadal prowadzą kontrole pozwoleń wodno-prawnych podmiotów, które dokonują zrzutów do Odry i analizują zgromadzoną dokumentację.

„Złote algi", które pojawiły się w Odrze nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla 2 milionów mieszkańców nadodrzańskich miejscowości. Nie są też niebezpieczne dla zwierząt gospodarskich, dziko żyjących ssaków i ptaków odżywiających się rybami. Są jednak zagrożeniem dla ekosystemów wodnych, co przekłada się na ogólny stan środowiska. Dlatego też badania kierunkowe są kontynuowane, a cała sytuacja drobiazgowo wyjaśniana.

Rekomendacje ekspertów Zespołu do spraw sytuacji powstałej na rzece Odrze

Zespół ekspertów po przeanalizowaniu sytuacji na Odrze w podsumowaniu rekomenduje rozwiązania, które mają służyć zmniejszeniu ryzyka powtórzenia się katastrofy o podobnej skali, co w 2022 roku. Wśród zaleceń jest m.in.:

- Stworzenie systemu ciągłego pomiaru jakości wód w zakresie wybranych parametrów, z dostępem do danych online dla wszystkich zainteresowanych, w tym monitoring parametrów powiązanych z zakwitami oraz monitoring samej złotej algi. System inteligentnego zarządzania zlewnią powinien wykorzystywać zarówno dane naziemne, jak i satelitarne. Monitoring powinien w pierwszej kolejności objąć jednolite części wód, w których notuje się parametry wody sprzyjające zakwitom. Zapewnienie warunków organizacyjnych i finansowych stałego funkcjonowania systemu;
- Przegląd i weryfikacja obowiązujących pozwoleń na zrzut ścieków do wód w dorzeczu Odry, uzależnienie parametrów i intensywności zrzutu od aktualnych wyników badań wody, wprowadzenie obowiązku czasowego wstrzymywania bądź ograniczania zrzutów w sytuacji zagrożenia;
- Usprawnienie przepływu informacji, wdrożenie systemu wczesnego ostrzegania i reagowania, usprawnienie procedur w obrębie zarządzania kryzysowego;
- Stopniowa, oparta o najlepszą wiedzę ekspertów, odbudowa populacji ryb i innych grup organizmów, które ucierpiały w wyniku katastrofy.

Prace nad odtworzeniem populacji odrzańskich ryb już trwają

Naukowcy z Instytutu Rybactwa Śródlądowego – Państwowego Instytutu Badawczego w Olsztynie opracowali założenia planu naprawczego dla odbudowania ekosystemów Odry. Działania są podzielone na kilka etapów, wykonywanych w określonej kolejności. Konieczna jest m.in. inwentaryzacja gatunków oraz przeniesienie ocalałych ryb, pobranie od nich materiału genetycznego, dla odbudowania populacji ryb odrzańskich. To ważne, by zarybiać rzekę gatunkami, które wcześniej w niej występowały, a nie gatunkami obcymi. Niezbędne jest również stworzenie dla organizmów wodnych odpowiednich warunków do bytowania, w tym utworzenie tzw. refugiów, czyli miejsc, gdzie ryby mogą się schronić, jeśli w wodzie pojawią się substancje, które mogą im zagrozić. Zespół ekspertów z Instytutu Rybactwa Śródlądowego w Olsztynie planuje również stworzenie banku genów – unikatowego pasa bezpieczeństwa dla przetrwania ekosystemów Odry. Prace prowadzi zespół hydrobiologów, ichtiologów i genetyków, przy udziale naukowców z Polski i zagranicy.

Na podstawie: https://www.gov.pl/web/klimat/raport-zespolu-do-spraw-sytuacji-powstalej-na-rzece-odrze-podstawa-do-dalszych-badan

Wstępny raport zespołu ds. sytuacji na rzece Odrze

(Wybór fragmentów)

... w latach poprzedzających katastrofę ekologiczną stan rzeki na całej jej długości był zły, na co wpłynął zły bądź słaby stan elementów biologicznych, stan elementów fizykochemicznych poniżej stanu dobrego oraz stan chemiczny poniżej stanu dobrego we wszystkich ocenionych jcwp (jednolita część wód powierzchniowych) na biegu rzeki. Nieakceptowalny stan elementów fizykochemicznych warunkowany był przede wszystkim wysoką wartością przewodności właściwej (>600 μS cm^{-1} we wszystkich jcwp oprócz odcinka od granic do Chałupek, sięgających >1200 μS cm^{-1} w niektórych odcinkach rzecznych i >2500 μS cm^{-1} w Kanale Gliwickim), przekroczonymi normami dla chlorków, siarczanów i magnezu, a w górnym biegu rzeki również przekroczeniami stężeń azotanów i azotynów. Stan elementów biologicznych warunkowany był głównie kondycją zespołów makrobezkręgowców bentosowych i ryb, w niemal wszystkich jcwp wykazujących stan słaby lub zły. Stan hydromorfologiczny tylko czterech jcwp nie wskazywał na istotne przekształcenia warunków hydrologicznych i morfologicznych rzeki. Przekroczenia stanu chemicznego dotyczyły również wszystkich jcwp, głównie w zakresie difenyloeterów bromowanych, heptachloru oraz rtęci i jej związków w biocie oraz fluorantenu i benzo(a)pirenu w wodzie. Przekroczenia tych substancji dotyczyły wszystkich lub większości jcwp. Przekroczenia innych substancji chemicznych stwierdzono w pojedynczych jcwp(...)

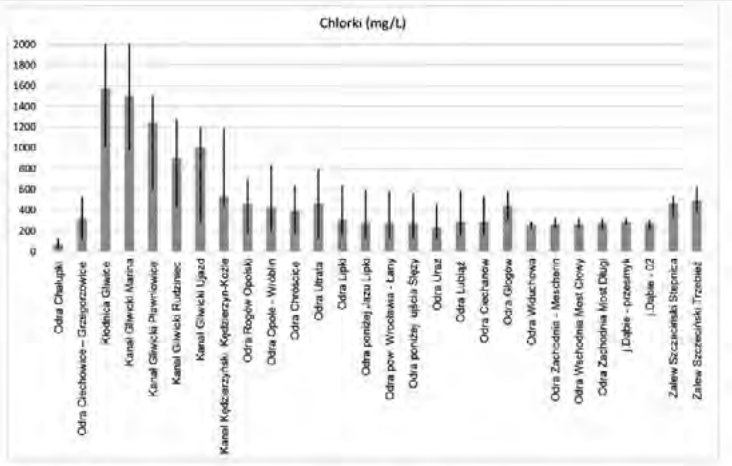
Wskaźniki zasolenia

Przewodność elektrolityczna właściwa

Badania jakości wód zlewni górnej Odry pozwalają zorientować się w zagrożeniach wód rzecznych spowodowanych dopływem wód kopalnianych (Absalon i Matysik 2007). W analizowanym okresie, przewodność elektrolityczna wody w niemal wszystkich badanych punktach w przypadku większości dokonanych pomiarów znacząco

eprasa.pl 5e134c6360

przekraczała wartości normatywne dla rzek nizinnych (690 µS/cm) i wielkich rzek nizinnych (850 µS/cm). Najniższe średnie w analizowanym okresie wartości przewodności notowano na stanowisku w Chałupkach w woj. śląskim (wartość średnia, minimalna i maksymalna wynosiły odpowiednio: 650, 374, 963 µS/cm) oraz Odra na wysokości Chlewic w woj. lubuskim (wartość średnia, minimalna i maksymalna: 780, 626 i 1019 µS/cm), najwyższe na 72 stanowiskach w Kłodnicy i na Kanale Gliwickim (sięgające średnio >5000 µS/cm, maksymalnie >7000 µS/cm) oraz w przyujściowym odcinku Odry, w Zalewie Szczecińskim oraz Świnie (również osiągające do 7000 µS/cm). Na zdecydowanej większości pozostałych stanowisk, średnie wartości przekraczały 1000 µS/cm.



Rycina III.5 Stężenia chlorków (wartość średnia, minimalna, maksymalna) na stanowiskach monitorowanych

Chlorki i siarczany

W grupie parametrów fizykochemicznych charakteryzujących zasolenie, obok przewodności elektrolitycznej właściwej, badane są także stężenia chlorków i siarczanów. W trakcie badań prowadzonych w okresie od 28 sierpnia do 20 września stężenia chlorków wykazywały bardzo wysoki poziom przede wszystkim w wodach Kłodnicy, Kanału Gliwickiego i Kanału Kędzierzyńskiego, co korespondowało z wartościami przewodności elektrolitycznej (rys.III.5). Najniższe wartości obserwowano w górnym i dolnym biegu Odry. Podobną tendencją charakteryzowała się zmienność siarczanów, najniższe stężenia rzędu 30-40 mg/L oznaczono w Odrze w Chałupkach, najwyższe, przekraczające 600 mg/L w Kanale Gliwickim – Marina.

Sód

Kolejnym z pierwiastków odpowiedzialnych za zasolenie wód jest sód. W analizowanym okresie najniższe wartości sodu notowano na stanowisku Odra Chałupki w woj. śląskim (wartość średnia, minimalna i maksymalna wynosiły odpowiednio: 73,4, 25, 128 mg/L) oraz Odra na wysokości Chlewic w woj. lubuskim (wartość średnia, minimalna i maksymalna: 74,5, 43, 103 mg/L). Z kolei najwyższe wartości stwierdzono na stanowisku w Kłodnicy (wartość średnia, minimalna i maksymalna wynosiły odpowiednio: 1078, 816 , 1370 mg/L) i na Kanale Gliwickim (wartości średnie w zakresie od 568,5 do 990 mg/L; wartości maksymalne od 934 do 1540 mg/L).

Warunki termiczno-tlenowe

Temperatura

Temperatura wód powierzchniowych jest uzależniona wprost od warunków hydrometeorologicznych. Wysokie temperatury powietrza i niski przepływ wód sprzyjają szybszemu nagrzewaniu się mas wody w rzece. W analizowanym okresie temperatury wody były wysokie na wszystkich stanowiskach i średnio wynosiły ok. 20-21°C. Najwyższe temperatury stwierdzono w kanałach – Gliwickim i Kędzierzyńskim, w których maksymalne zmierzone wartości osiągały 28-30°C. Wartości minimalne (ok. 12°C) odnotowano pod koniec okresu badań, w górnym biegu Odry. W przypadku wód, które nie są poddawane presji termicznej ze strony człowieka (np. zrzut podgrzanych wód) temperatura, jako czynnik naturalny, jest parametrem nienormowanym i nieklasyfikowanym przy ocenie stanu. Jednak warunki termiczne mają przełożenie na natlenienie wód. Podwyższone w stosunku do średniej wieloletniej wartości temperatury sprzyjają także rozwojowi fitoplanktonu, czyli mogą intensyfikować zakwity glonów.

Tlen

Nasycenie tlenem wód Odry na badanych stanowiskach wykazywały wyraźnie podwyższone wartości w stosunku do tych obserwowanych w latach ubiegłych, lecz wartości wskazywanych jako szkodliwe dla ryb w związku z tzw. chorobą gazową, polegającą na zaczopowaniu naczyń krwionośnych ryb pęcherzykami gazu w sytuacji, gdy nasycenie wód tlenem jest na poziomie 250-300% (Milczarek i Murkowski 1980), osiągało jedynie w Kanale Gliwickim. Do takiej sytuacji może dojść w wyniku intensywnej fotosyntezy

Stężenie tlenu w całym analizowanym okresie utrzymywało się na dość wysokim poziomie na badanych stanowiskach, powyżej wartości granicznej stanu dobrego dla dużych rzek nizinnych (7,5 mg O_2/L). Zwracają uwagę jednak niskie wartości stężeń tlenu w Kłodnicy, oscylujące od ok. 3 do 5,5 mg O_2/L oraz na zbliżonym poziomie na Odrze w Rogowie Opolskim, w obu wypadkach szczególnie w pierwszej połowie sierpnia. Najwyższe stężenie tlenu stwierdzano w Kanale Gliwickim i w Kanale Kędzierzyńskim. W Kanale Gliwickim na wszystkich stanowiskach przez prawie cały okres utrzymywał się wysokie wartości tlenu rozpuszczonego, przy czym najwyższe wartości przekraczały 20 mg O_2/L

Substancje biogenne

Azot

Parametrami jakości wód wyrażającymi zagrożenie nadmierną dostawą biogenów są stężenia rozpuszczalnych i całkowitych frakcji azotu i fosforu, składników odżywczych przyczyniających się w zasadniczy sposób do namnażania glonów w wodzie i w konsekwencji zakwitów glonowych (przede wszystkim spowodowanych przez sinice), mogących prowadzić do degradacji ekosystemu. W analizowanym okresie odnotowano bardzo nierównomierne stężenia azotu w poszczególnych terminach badań na większości stanowisk, z wartościami niskimi w pierwszej połowie sierpnia, gwałtownym wzrostem stężeń, szczególnie w górnym biegu rzeki, w dniach 20-21 sierpnia oraz ponownym spadkiem, bardzo gwałtownym, na przełomie sierpnia i września. Znaczne skoki wartości stężeń azotu ogólnego i jego form obserwowane były szczególnie w Kanale Gliwickim i na odcinku Odry w województwie dolnośląskim, na co wskazują duże różnice pomiędzy dobowymi wartościami minimalnymi i maksymalnymi na poszczególnych stanowiskach (ryc. 12-14).

eprasa.pl 5e134c6360

Substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego

Badania prowadzono w kierunku potwierdzenia wykrycia substancji zanieczyszczającej, mogącej mieć wpływ na śnięcie ryb. W dniach 16-20.08.2022 przeprowadzono badania ilościowe wybranych związków lotnych (VOC), w tym mezytylenu. W żadnym z badanych ekstraktów nie stwierdzono stężenia mezytylenu oraz pozostałych badanych związków powyżej 0,10 µg/L.

Rtęć, kadm, nikiel, ołów

Na zdecydowanej większości analizowanych punktów badawczych Odry woj. śląskiego, lubuskiego i zachodniopomorskiego stężenie rtęci w analizowanym okresie (5.08.-6.09.) było poniżej granicy oznaczalności (< 0,02 µg/L) lub incydentalnie powyżej tej granicy, ale bez przekroczenia wartości normatywnej dla wód powierzchniowych 0,07 µg/L. Wyjątkiem były wartości odnotowane na stanowiskach Kanału Gliwickiego (wartości w zakresie od 0,089 do 0,540 µg/L) oraz wszystkich stanowiskach w woj. opolskim (wartości od 0,071 do 1,483 µg/L) i stanowisku Odra w miejscowości Lubiąż w woj. dolnośląskim dniu 14.08 (0,358 µg/L).

III.3. PODSUMOWANIE

W analizowanym okresie przewodność elektrolityczna właściwa wody w niemal wszystkich badanych punktach w przypadku większości dokonanych pomiarów znacząco przekraczała wartości normatywne. Na wszystkich badanych stanowiskach najwyższą przewodność notowano w początkowym okresie pomiarów, na początku sierpnia. W okresach śnięcia ryb można zauważyć znaczący wzrost przewodności wody rzeki Odry, która przekroczyła poziom 2000 µS/cm. W porównaniu z wartościami średnimi w punkcie reperowym na Odrze powyżej Wrocławia z lat ubiegłych (1030 – 1287 µS/cm), są to wartości znacznie wyższe, nawet w stosunku do porównywalnie suchego 2015 r. (1287 µS/cm). Ponieważ na wartość przewodności elektrolitycznej w Odrze wpływa głównie stężenie chlorków, ich stężenia w czasie i w poszczególnych punktach układały się podobnie jak wartości przewodności. Stężenia sodu, chlorków i siarczanów wykazywały podobny przebieg zmian jak wartości przewodności elektrycznej. Na większości stanowisk obserwowano podwyższone stężenie tlenu i nasycenie nim wody, jak również podwyższone wartości odczynu wody pH. Stężenia tlenu w wodach Odry na badanych stanowiskach wykazywały wyraźnie podwyższone wartości w stosunku do tych obserwowanych w latach ubiegłych. Notowane na większości stanowisk niskie wartości biogenów, szczególnie przyswajalnych form azotu świadczą o ich zużywaniu przez organizmy planktonowe. Obserwowane skokowe zmiany pH i jego nietypowo wysokie wartości, wysokie natlenienie wód oraz niskie stężenia biogenów wiążą się najczęściej z aktywnością fotosyntetyczną glonów.

Wybór i opracowanie – Józef Szewczyk

Jod na zagrożenie radiacyjne

Wojna na Ukrainie niesie olbrzymie zagrożenie awarii lub uszkodzenia Zaporoskiej Elektrowni Jądrowej, największej tego typu elektrowni w Europie. Elektrownia była celem ataków rakietowych, których konsekwencją mogło być skażenie atmosfery, podobnej do awarii w Czarnobylu.

Na początku października Ministerstwo Spraw Wewnętrznych i Administracji poinformowało, że w ramach działań z zakresu zarządzania kryzysowego i ochrony ludności, w związku z informacjami medialnymi dotyczącymi walk w rejonie Zaporoskiej Elektrowni Atomowej, do komend powiatowych Państwowej Straży Pożarnej przekazano tabletki zawierające jodek potasu. Jest to standardowa procedura, przewidziana w przepisach prawa i stosowana na wypadek wystąpienia ewentualnego zagrożenia radiacyjnego.

Jednocześnie stwierdzono, że w obecnej chwili takie zagrożenie nie występuje, a sytuacja jest na bieżąco monitorowana przez Polską Agencję Atomistyki. Służby odpowiedzialne za bezpieczeństwo państwa są w ciągłej gotowości, a odpowiednia ilość jodku potasu jest zabezpieczona dla każdego obywatela Polski.

MSWiA podkreśla też, że profilaktyczne przyjmowanie jodku potasu na własną rękę jest odradzane przez lekarzy i specjalistów.

Prof. Krzysztof Pyrć z UJ w Krakowie ostrzega na Twitterze, że „podawanie jodu ma sens tylko, jeżeli w otoczeniu znajduje się radioaktywny izotop tego pierwiastka". Dodaje, że nie wolno go stosować prewencyjnie, a tylko wtedy, gdy jest to zalecone. Nie należy też przekraczać odpowiedniej dawki jodku potasu.

„Jod nie chroni nas przed promieniowaniem, zmniejsza akumulację radioaktywnego izotopu I i ryzyko nowotworów tarczycy w przyszłości" – wyjaśnia specjalista, który pracuje w Małopolskim Centrum Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Nadmienia, że korzyść z przyjmowania jodu odnoszą przede wszystkim osoby poniżej 40. roku życia, kobiety w ciąży i karmiące piersią.

„Jod może być niebezpieczny i powodować objawy uboczne" – zaznacza. Skutkiem może być zapalenie tarczycy i jej nadczynność, co z kolei może doprowadzić do zaburzeń kardiologicznych, takich jak migotanie przedsionków.

Amerykańskie Centrum Prewencji i Kontroli Chorób (CDC) w Atlancie ostrzega na swej stronie internetowej, że nie należy używać soli kuchennej, nawet tej jodowanej, jako substytutu jodku potasu. Nie nadają się do tego także suplementy żywności, nawet te zawierające duże ilości jodu. W obu produktach nie ma go tak dużo, by mógł zablokować wchłanianie jodu radioaktywnego. Poza tym nadmierna ilość soli w diecie jest szkodliwa, powoduje na przykład nadciśnienie tętnicze.

CDC zwraca też uwagę, że preparat z jodkiem potasu (w tabletkach lub postaci płynnej) nie chroni tarczycy, gdy dojdzie do jej uszkodzenia na skutek działania jodku radioaktywnego lub gdy gruczoł ten był uszkodzony już wcześniej.

MSWiA, PAP – Nauka w Polsce

eprasa.pl 5e134c6360

Energia i klimat

Słoneczny prąd z Sycylii

W przyszłym roku ma zostać uruchomiana największa w Europie fabryka paneli fotowoltaicznych, zlokalizowana w Katanii na Sycylii. Innowacyjna produkcja ma wykorzystywać technologię charakteryzującą się wysoką efektywnością, tzw. technologię wielozłączową lub heterozłączową (ang. *heterojunction technology*, HJT), polegającą na łączeniu krystalicznych płytek krzemowych z otaczającymi je przezroczystymi warstwami krzemu. Panele „Bifacial" mogą również wychwytywać światło słoneczne z ich tylnej powierzchni, co oznacza, że są znacznie bardziej wydajne niż tradycyjne, ponieważ wytwarza się więcej czystej energii bez większych dodatkowych kosztów. Są też mocniejsze i trwalsze, co zmniejsza zużycie surowców.

Choć technologia HJT znalazła zastosowanie już w latach 80. XX w. w ogniwach zasilających kalkulatory kieszonkowe, to jednak obecnie poprzez wykorzystanie na szeroką skalę w produkcji paneli słonecznych stanowi impuls do skokowego rozwoju rynku. Zastosowanie technologii HJT w Katanii pozwoli znacząco podnieść efektywność nowych paneli w stosunku do dotychczasowych, w związku z czym wdrożenie tej innowacji ma umożliwić wzrost potencjału produkcyjnego włoskiej fabryki z 200 MW rocznie do 3 GW/rok. 3 GW paneli może generować około 5,5 GWh odnawialnej energii elektrycznej rocznie, co wystarcza na pokrycie rocznego zapotrzebowania ponad dwóch milionów włoskich gospodarstw domowych.

Istotna jest również daleko idąca oszczędność materiałowa oraz nowoczesne sposoby odzyskiwania i ponownego wykorzystywania materiałów ze zużytych paneli. Nowa fabryka ma zatrudnić 1000 pracowników w 2024 r.

Panele wyprodukowane w ciągu pierwszych dziesięciu lat funkcjonowania projektu pozwolą uniknąć emisji równowartości 25 milionów ton CO_2, która zostałaby wyemitowana, gdyby taką samą ilość energii wyprodukowano z paliw kopalnych. To ponad 30% wszystkich emisji gazów cieplarnianych z publicznej produkcji energii elektrycznej i ciepła we Włoszech w 2019 roku.

Do globalnego wyścigu technologicznego bardzo mocno włączają się chińscy producenci . W połowie lipca chiński producent ogniw fotowoltaicznych, których wytwarzanie rozpoczął kilka miesięcy temu, ogłosił działania programowe obejmują realizację wielu pojedynczych projektów, które łączy wspólna procedura informację o osiągnięciu sprawności ogniw HJT w warunkach fabrycznych przekraczającej 25%. Wynik ten potwierdziły testy niemieckiego instytutu ISFH (*Institut für Solarenergieforschung* w Hameln). Zbliżone wyniki osiągają również inne chińskie firmy. Można zatem oczekiwać znaczącego wzrostu potencjału produkcyjnego na rynku paneli fotowoltaicznych.

https://ios.edu.pl/wp-content/uploads/2022/06/KOBiZE_Analiza-rynku-CO2_lipiec_2022.pdf

Foto – Dreamstime

eprasa.pl 5e134c6360

Energia jądrowa już eko

Przegłosowanie przez Parlament UE uznania energii jądrowej za wystarczająco ekologiczną otworzyło drogę do włączenia jej do taksonomii[1]. Pozwoli to na traktowanie inwestycji w energetykę jądrową jako zrównoważone. O ile inwestycje te spełnią odpowiednie kryteria, sektor jądrowy uzyska dostęp do pokaźnych środków finansowych na budowę nowych siłowni. Inwestorzy otrzymali jednoznaczny sygnał, pozwalający im na długoterminowe planowanie. Natomiast rządy państw członkowskich będą mogły bardziej realistycznie dążyć do odejścia od paliw kopalnych i uniezależnienia się od importu z Rosji.

Warto mieć świadomość zróżnicowania traktowania energii jądrowej w UE przez poszczególne państwa członkowskie UE. O ile w Niemczech energetyka jądrowa miała zostać stopniowo porzucona, wytwarzając w 2021 r. ok. 12% krajowej produkcji energii elektrycznej, to we Francji przeciwnie, ponieważ udział atomu wyniósł blisko 70%. Nie poprzestając na tym, rząd w Paryżu zamierza wybudować jeszcze 14 nowych elektrowni jądrowych, aby osiągnąć krajową neutralność klimatyczną do 2050 r. Nic zatem dziwnego, że to właśnie ten kraj najbardziej naciskał na włączenie atomu do taksonomii.

Za przykładem francuskim podąża Belgia, przygotowując rozbudowę swoich dwóch siłowni. W obecnej sytuacji Niemcy zmieniły zdanie wobec energetyki jądrowej, rozważając przedłużenie eksploatacji trzech swoich instalacji, przeznaczonych do wygaszenia.

Jak wiadomo, do grona państw wykorzystujących energię jądrową ma także dołączyć Polska. Wprawdzie krytyków rozwoju energetyki jądrowej jest już mniej, bo nawet tacy oponenci jak fińska Partia Zielonych uznali atom za narzędzie dekarbonizacji, to jednak mankamenty rozwoju siłowni nuklearnych pozostają aktualne. Są nimi bardzo wysokie koszty i czasochłonne cykle inwestycyjne, które wobec narastających zmian klimatycznych wydają się zbyt długotrwałe, a przez to nie mogące odpowiednio szybko sprostać wyzwaniom zielonej transformacji. Dlatego duże nadzieje pokłada się w innowacjach, redukujących koszty i skracających czas budowy nowych inwestycji.

https://www.parp.gov.pl/component/content/article/75026:czym-jest-taksonomia-o-nowym-prawie-ue-dotyczacym-klasyfikowania-dzialalnosci-gospodarczej-jako-zrownowazonej-srodowiskowo

1 Taksonomia to potoczna nazwa nowego aktu prawnego Unii Europejskiej, tj. rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/852 z dnia 18 czerwca 2020 r. w sprawie ustanowienia ram ułatwiających zrównoważone inwestycje (dalej: „**Taksonomia**" lub „**Rozporządzenie**"). Nowe przepisy mają zwiększyć poziom ochrony środowiska poprzez przekierowanie kapitału z inwestycji szkodzących środowisku na bardziej ekologiczne alternatywy. Innymi słowy Taksonomia nie wprowadza zakazu inwestowania w działalności szkodzące środowisku, ale przyznaje dodatkowe preferencje dla ekologicznych rozwiązań. Dodatkowo dotychczasowy brak przepisów określających, jakie inwestycje są zrównoważone środowiskowo, doprowadził do powstania problemu określanego jako „pseudoekologiczny marketing", czyli nieuzasadnionego twierdzenia przez niektóre podmioty, że ich działalność jest przyjazna środowisku, w sytuacji, kiedy nie było ku temu podstaw. Taksonomia ma rozwiązać ww. problem poprzez stworzenie zharmonizowanych ogólnoeuropejskich zasad.

Złapać CO_2 zamiast pary wodnej

Jednym z przyszłościowych sposobów ograniczenia CO_2 w atmosferze jest technologia bezpośredniego przechwytywania powietrza (DAC) w celu usunięcia z atmosfery dwutlenku węgla. Jest z tym pewien problem - inne cząsteczki w powietrzu, zwłaszcza woda, mają znacznie wyższe stężenia niż dwutlenek węgla i zaczynają w tym procesie ze sobą konkurować i ostatecznie to nie dwutlenek węgla jest łapany – przynajmniej w dużych ilościach, jakich oczekują naukowcy.

„Jeśli materiały są dobre w pochłanianiu dwutlenku węgla, zwykle są dobre w pochłanianiu wielu gazów" – wyjaśniła Katherine Hornbostel, adiunkt inżynierii mechanicznej i materiałoznawstwa na University of Pittsburgh Swanson School of Engineering. „Naprawdę trudno jest dostroić te materiały do przechwytywania dwutlenku węgla i na tym skupiają się te badania".

Do Hornbostel dołączył zespół naukowców, którzy będą pracowali nad projektem, którego celem będzie tworzenie nowych struktur metaloorganicznych (MOF). Te zaawansowane materiały można porównać z gąbkami o wyjątkowych zdolnościach – zdolności do wchłaniania, zatrzymywania i uwalniania molekuł z ich porów. Dlatego struktury metaloorganiczne (MOF) są obecnie najszybciej rozwijającą się klasą materiałów w chemii. W ciągu ostatnich 20 lat znaleziono ponad 20 000 MOF. Zadaniem naukowców jest zaprojektowanie MOF tylko do wychwytywania dwutlenku węgla.

Taki MOF miałby konstrukcję rdzeń-powłoka, co oznacza, że dwutlenek węgla byłby uwięziony w rdzeniu, podczas gdy powłoka byłaby w stanie blokować inne gazy, w szczególności wodę. Powłoka i rdzeń byłyby wykonane z różnych materiałów MOF, przy czym MOF powłoki miałby spowalniać wodę, a rdzeń MOF miał wiązać CO_2.

Wyniki prac na temat tworzenia nowych struktur zespół opublikowali w czasopiśmie *Royal Society of Chemistry.*

eprasa.pl 5e134c6360

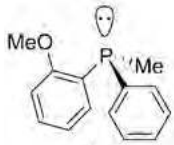
54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 10 – 18.07.2022 r.

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Kwiatkowski

Zadania teoretyczne – część II

Zadanie 6. ***Katalityczne możliwości fosfin***

Fosfiny to fosforowe analogi amin. Zawierają również w cząsteczkach wolną parę elektronową na atomie fosforu, a zatem wykazują zasadowość Lewisa lub nukleofilowość. Ale w przeciwieństwie do amin trzeciorzędowych, chiralne fosfiny, takie jak P1 z trzema różnymi podstawnikami, można wyizolować jako pojedyncze enancjomery. Chiralne fosfiny są często stosowane jako chiralne ligandy w katalizie metalami przejściowymi.



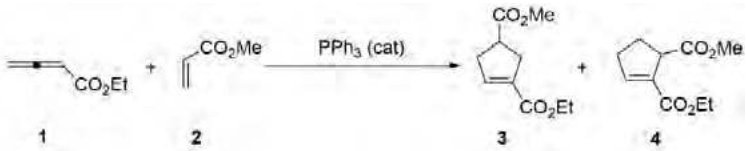
P1

$[\alpha]_D^{20} = +46$

6.1 Używając symbolu R/S, przypisz konfigurację absolutną P1.

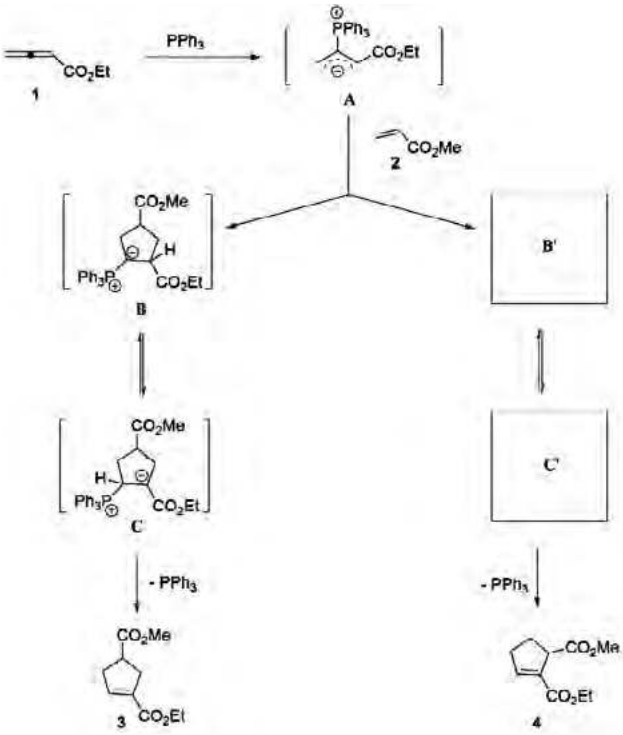
W ciągu ostatnich dwóch dekad, gdy intensywnie rozwijała się organokataliza, pojawiła się duża liczba reakcji syntezy katalizowanych nukleofilowymi fosfinami. Wśród nich, jedną z najbardziej znanych reakcji katalizowanych fosfinami jest reakcja cykloaddycji Lu (3+2), którą po raz pierwszy opracował chiński naukowiec Xiyan Lu. Na przykład, w wyniku katalizy trifenylofosfiną, allenian etylu **1** i akrylan metylu **2** łatwo tworzą dwie pochodne cyklopentenu **3** (główną) i **4** (poboczną).

Cykloaddycja Lu (3+2):



W ogólnie przyjmowanym mechanizmie, reakcja Lu (3+2) jest formalnie reakcją cykloaddycji. Początkowo trifenylofosfina jako katalizator ulega nukleofilowej addycji do allenianu etylu **1** z wytworzeniem obojnaczego związku pośredniego A, który następnie cyklizuje z akrylanem metylu **2** dwiema drogami. Na ścieżce prowadzącej do związku **3**, wytworzony *in situ* ylid fosforowy, będący produktem pośrednim B, odwracalnie przekształca się w związek pośredni C poprzez przeniesienie protonu; C ulega eliminacji wytwarzając główny produkt **3** i uwalniając katalizator fosfinowy. Na ścieżce prowadzącej do związku **4** tworzy się pośredni ylid fosforowy B', który również odwracalnie przekształca się w związek pośredni C' poprzez przeniesienie protonu; C' ulega eliminacji, tworząc produkt uboczny **4** i regenerując katalizator fosfinowy.

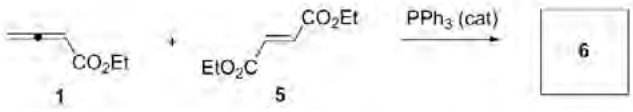
Mechanizm:



6.2 Narysuj dwie główne struktury rezonansowe, które tworzą pokazaną hybrydę rezonansową A (zaangażowanie grupy estrowej nie jest brane pod uwagę i nie jest wymagana stereochemia).

6.3 Narysuj struktury związków pośrednich B' i C' (stereochemia nie jest wymagana).

W podobnych warunkach allenian etylu 1 i fumaran dietylu 5 łatwo tworzą odpowiedni produkt cykloaddycji **6**



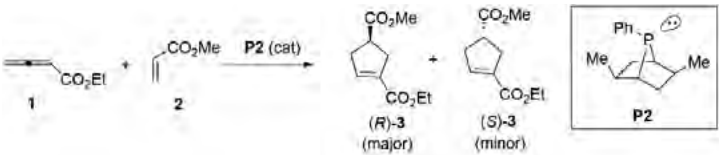
6.4 Narysuj strukturę związku **6** (stereochemia nie jest wymagana).

Asymetryczną reakcję cykloaddycji Lu (3+2) można łatwo przeprowadzić stosując chiralne katalizatory fosfinowe. Na przykład, w warunkach katalizy z chiralną bicy-

eprasa.pl 5e134c6360

kliczną fosfiną P2, z allenianu etylu **1** i akrylanu metylu **2** łatwo powstaje enancjo-wzbogacony produkt cykloaddycji **3** z 80% ee (nadmiar enancjomeryczny).

Asymetryczna cykloaddycja Lu (3+2):



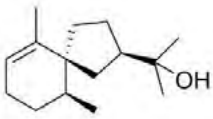
Równanie do obliczania ee:

$$ee = \frac{n_{major} - n_{minor}}{n_{major} + n_{minor}} \times 100\%$$

Objaśnienia:
n_{major} = ilość głównego enancjomeru
n_{minor} = ilość pobocznego enancjomeru

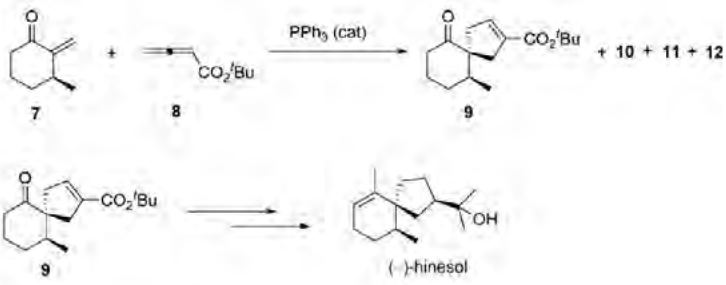
6.5 Zaznacz centra chiralności w chiralnej fosfinie P2 za pomocą gwiazdek.
6.6 Podaj stosunek n_{major}/n_{minor} produktu **3**.

Reakcja cykloaddycji Lu (3+2) jest wszechstronnym narzędziem w syntezie organicznej. Na przykład, z powodzeniem została wykorzystana do syntezy (–)-hinezolu (ang. (–)-*hinesol*), ważnego składnika chińskiego zioła leczniczego Chang Zhu (*Atractylodes lancea var Chinensis*). W wyniku katalizy PPh3, chiralny cykloheksanon **7** cyklizowany z allenianem tert-butylu **8**, prowadzi do głównego produktu **9** i trzech pobocznych produktów **10**, **11** i **12**. Wszystkie poboczne produkty **10**–**12** są izomerami **9**. Związek **9** można łatwo przekształcić w (–)-hinezol w wieloetapowym procesie.

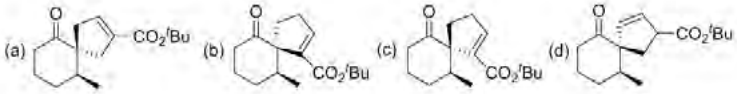


(–)-hinesol

Chang Zhu



6.7 Spośród poniższych związków, wybierz ten, który **nie** należy do produktów pobocznych **10**–**12**.

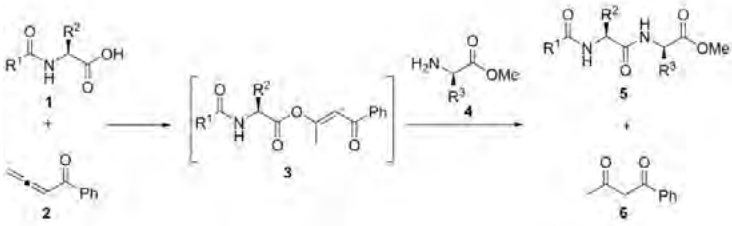


Zadanie 7. *Organiczne cząsteczki życia*

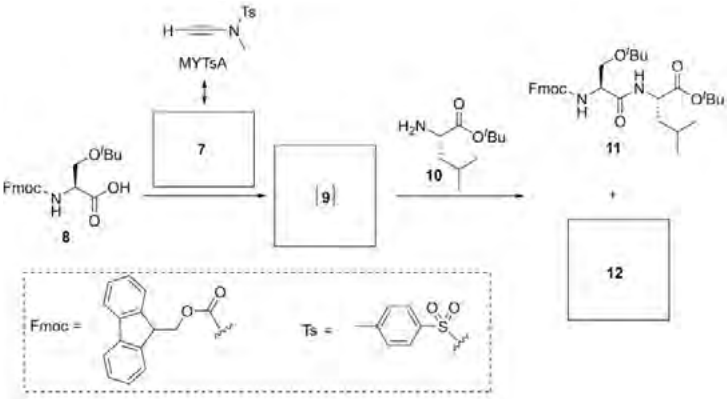
Synteza złożonych peptydów i białek to trudne zadanie. 17 września 1965 r. chińscy naukowcy po raz pierwszy zsyntetyzowali krystaliczną insulinę bydlęcą, wyznaczając kluczowy krok na drodze odkrywania tajemnicy życia i otwierając erę syntezy białek.

Znaczek wydany z okazji 50. rocznicy (2015) pierwszej syntezy krystalicznej insuliny bydlęcej

Sprzęganie grup karboksylowych z grupami aminowymi w celu utworzenia wiązania amidowego jest najbardziej podstawową reakcją w syntezie peptydów i białek. Doniesiono, że allenon **2** jest w stanie aktywować kwas karboksylowy 1 w łagodnych warunkach reakcji, tworząc związek pośredni **3**. Następnie związek pośredni **3** reaguje z aminą **4** z wytworzeniem z wysoką wydajnością amidu **5**, jak również produktu ubocznego **6**.



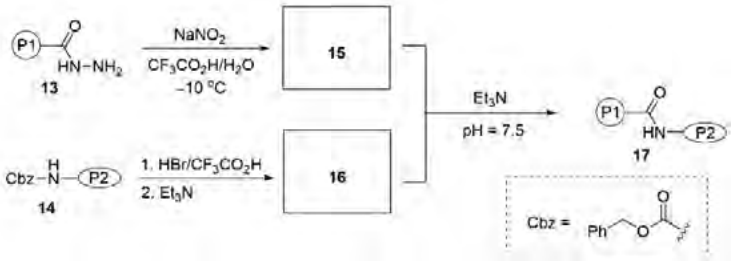
Podobnie, N-etynylo-N-metylo-p-toluenosulfonamid (MYTsA), biorąc pod uwagę jego główną strukturę rezonansową **7** (nie uwzględnia się udziału grupy Ts), może aktywować kwas karboksylowy w taki sam sposób, jak allenon **2**.



eprasa.pl 5e134c6360

7.1 Narysuj struktury: związku **7**, związku pośredniego **9** i związku **12**. Uwzględnij stereochemię wszystkich centrów stereogenicznych.

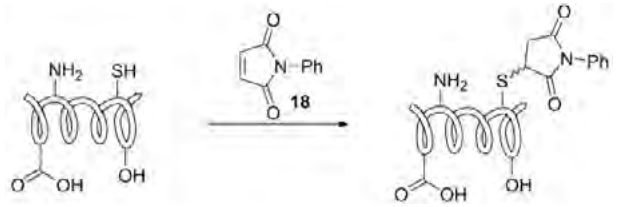
Wraz ze wzrostem długości łańcucha peptydowego tworzenie wiązań amidowych staje się trudniejsze, a konwencjonalne metody kondensacji nie są użyteczne w syntezie białek. W pierwszej syntezie krystalicznej insuliny bydlęcej opracowano metodę opartą na chemii acylohydrazyny **13**, co umożliwiło przeprowadzenie trudnego sprzęgania, z wytworzeniem wiązania amidowego między dwoma peptydami. Zgodnie z poniższymi równaniami, związek **15** łatwo reaguje z **16** w obecności trietyloaminy.



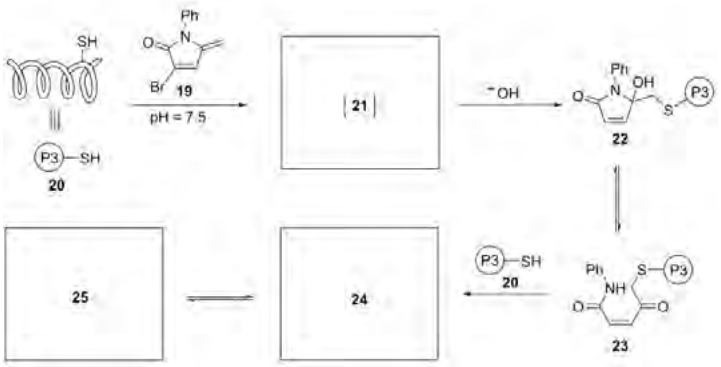
P1, P2 = peptydy

7.2 Narysuj struktury związków **15** i **16**.

Oprócz syntezy *de novo* naukowcy mogą modyfikować istniejące białka. Chociaż na powierzchni białka znajduje się wiele miejsc reaktywnych, takich jak grupy aminowe, grupy tiolowe i grupy karboksylowe, najbardziej preferowanym miejscem reakcji stają się nukleofilowe grupy tiolowe, gdy białko traktuje się odczynnikami elektrofilowymi, takimi jak N-fenylomaleimid **18** poprzez addycję Michaela.



W łagodnych warunkach zasadowych (pH = 7,5), odczynnik **19** reaguje z grupą tiolową białka **20** z wytworzeniem obojętnego związku pośredniego **21**, który jest atakowany przez wodorotlenek, z wytworzeniem związku **22**.

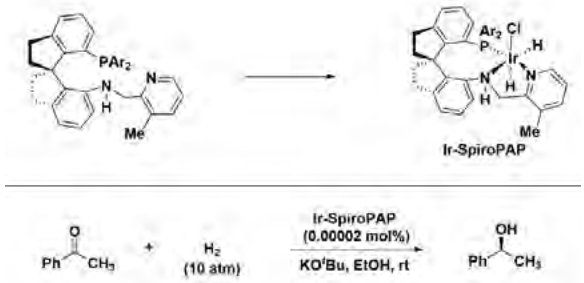


Związek **22** może być w równowadze z acykliczną formą **23**, i następnie reagować z innym białkiem **20**. Powstały główny produkt może istnieć w postaci acyklicznej **24** lub w formie cyklicznej **25**, w podobny sposób jak w równowadze między **22** a **23**.

7.3 Narysuj struktury: związku pośredniego **21**, związków **24** i **25**. Nie jest wymagane określenie stereochemii.

Zadanie 8. *Rewelacyjny chiralny katalizator spiranowy*

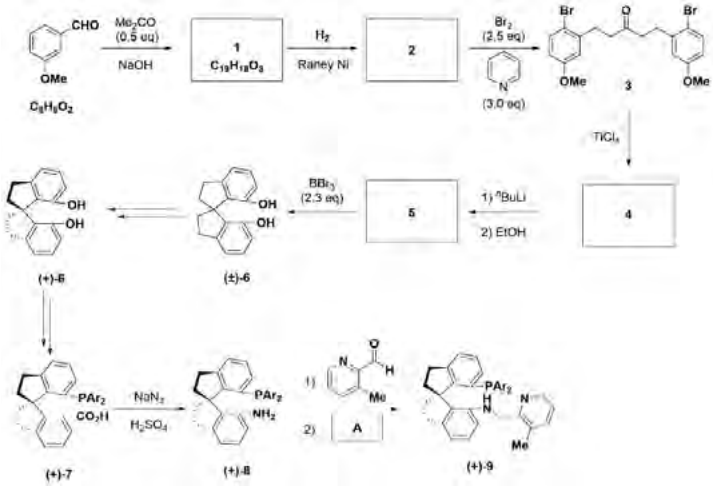
Związki chiralne są ważne dla zdrowia człowieka, na przykład ponad 50% leków obecnie stosowanych w praktyce klinicznej to pojedyncze enancjomery cząsteczek chiralnych. Jednak synteza cząsteczek chiralnych w formie enancjo-wzbogaconej jest dużym wyzwaniem. Zespół profesora Qilina Zhou z Uniwersytetu Nankai w Chinach opracował serię chiralnych katalizatorów spiranowych o wysokiej aktywności, podnoszących wydajność syntezy asymetrycznej na nowy poziom i szeroko stosowanych w przemyśle farmaceutycznym. Katalizatory te pozwalają uzyskać do 99,9% ee i mogą być stosowane przy obniżeniu ich zawartości do 0,00002% molowego. Wyniki tych badań zdobyły pierwszą nagrodę National Natural Science Award of China w roku 2019.



Oznaczenia: eq = równoważnik, Ar = 3,5-(tBu)$_2$C$_6$H$_3$

Część A

Drogę syntezy chiralnego ligandu SpiroPAP przedstawiono na poniższym schemacie.

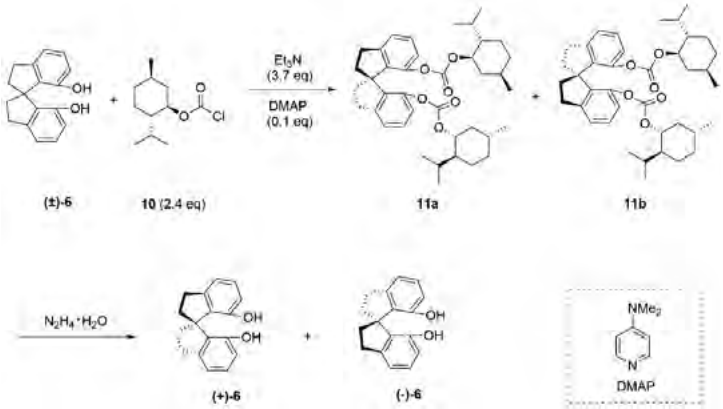


8.1 Narysuj struktury związków **1**, **2**, **4**, **5** (stereochemia nie jest brana pod uwagę).

eprasa.pl 5e134c6360

8.2 Spośród następujących odczynników wskaż ten, który NIE może być użyty jako A do przekształcenia **8** do **9**?
(a) $NaBH(OAc)_3$
(b) $NaBH_3CN$
(c) NH_2NH_2, NaOH
(d) $NaBH_4$

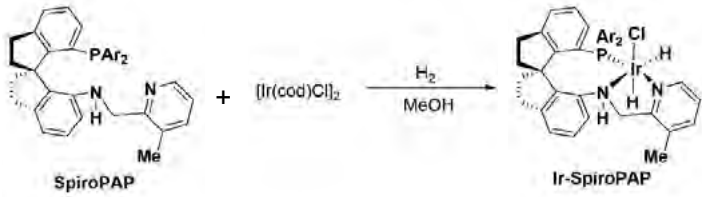
Racemiczny związek spiranowy **6** reaguje z chloromrówczanem (–)-mentylu (**10**) z wytworzeniem związków **11**a i **11**b, które można rozdzielić metodą chromatografii kolumnowej, a następnie poddać hydrazynolizie, otrzymując optycznie czyste (+)-**6** i (–)-**6**.



8.3 Z poniższych stwierdzeń wybierz prawidłowe:
(a) Związki **11a** i **11b** są parą enancjomerów.
(b) Związki **11a** i **11b** są parą diastereoizomerów.
(c) Związki **11a** i **11b** są parą izomerów cis-trans.
(d) Związki **11a** i **11b** są parą izomerów konformacyjnych.

Część B

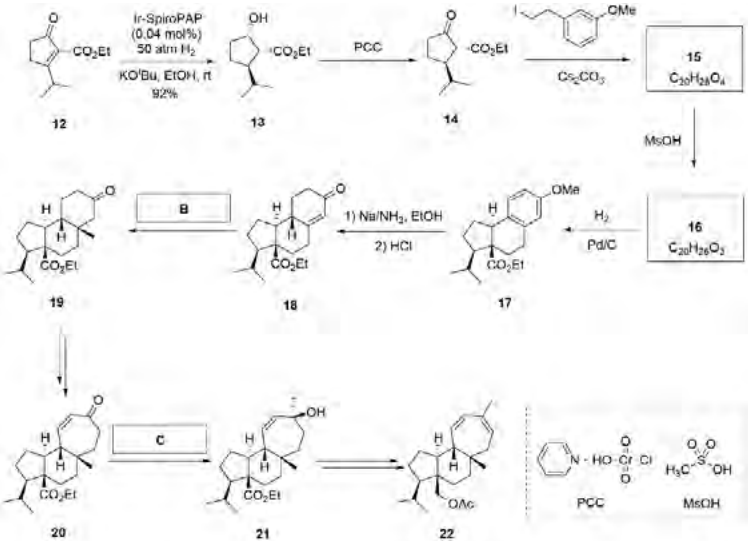
Ir-SpiroPAP otrzymano w reakcji SpiroPAP z $[Ir(cod)Cl]_2$ (cod to cyklookta-1,5-dien) w MeOH w atmosferze wodoru, jak pokazano poniżej.



Ar = 3, 5-(tBu)$_2$C$_6$H$_3$

8.4 Podaj stopień utlenienia Ir w katalizatorze Ir-SpiroPAP.
8.5 Podaj liczbę elektronów walencyjnych na orbitalach d dla metalu Ir w katalizatorze Ir-SpiroPAP.

Chiralny katalizator spiranowy Ir-SpiroPAP został użyty w asymetrycznej totalnej syntezie diterpenu **22** typu mulinanu (ang. *Mulinane-type*), jak pokazano poniżej.

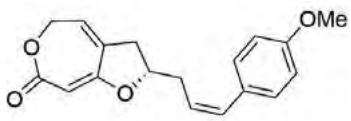


8.6 Narysuj struktury **15** i **16**, uwzględniając ich stereochemię.
8.7 Spośród poniższych odczynników wybierz najlepszy jako **B**.
(a) $MeLi/CeCl_3$
(b) MeLi/CuI
(c) $MePh_3P^+I^-$, ^{n}BuLi
(d) $Me_3S^+I^-$, NaH
8.8 Spośród poniższych odczynników wybierz najlepszy jako **C**.
(a) $MeLi/CeCl_3$
(b) MeLi/CuI
(c) $MePh_3P^+I^-$, ^{n}BuLi
(d) $Me_3S^+I^-$, NaH

Zadanie 9. *Totalna synteza kapitulaktonu*

Curculigo capitulata to roślina, która występuje w południowych Chinach i jest od dawna stosowana w tradycyjnej chińskiej medycynie ziołowej do leczenia wielu chorób. Kapitulakton (ang. *capitulactone*) (**1**) wyizolowano z korzeni *Curculigo capitulata*. Jego struktura z uwzględnieniem konfiguracji absolutnej została jednoznacznie ustalona w wyniku analizy danych spektroskopowych i przeprowadzenia syntezy totalnej.

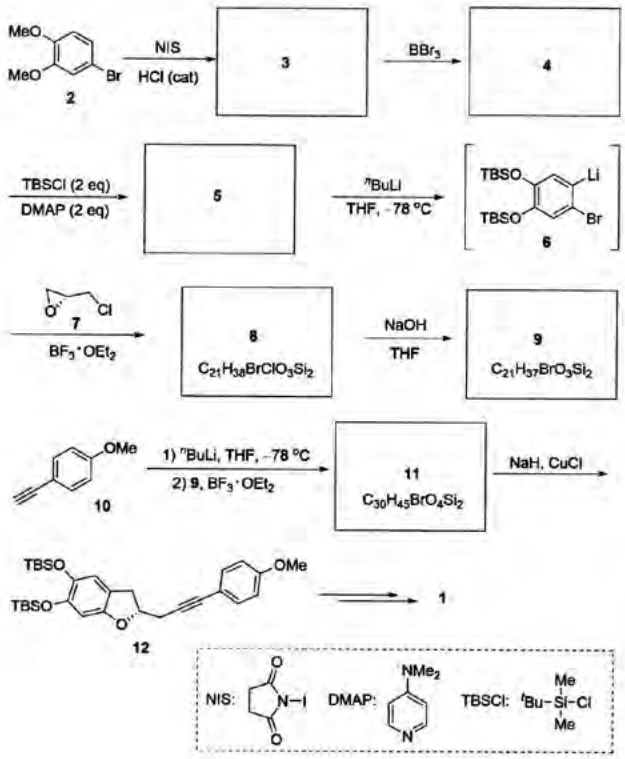
Curculigo capitulata



Kapitulakton (**1**)

Totalną syntezę **1** rozpoczęto od jodowania dostępnego w handlu 4-bromoweratrolu **2**, prowadząc ją następnie przez kluczowy związek pośredni **12**, jak pokazano na poniższym schemacie.

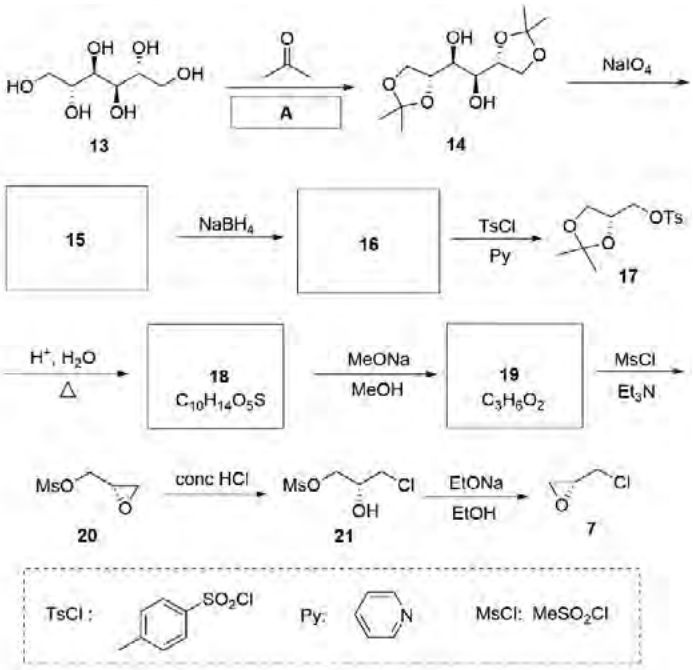
eprasa.pl 5e134c6360



Oznaczenia: cat = katalizator, eq = równoważnik.

9.1 Narysuj struktury związków **3**-**5**, **8**, **9** i **11** uwzględniając stereochemię wszystkich centrów stereogenicznych.

(R)-Epichlorohydryna (**7**) została otrzymana z (+)-mannitolu (**13**) na drodze pokazanej poniżej.



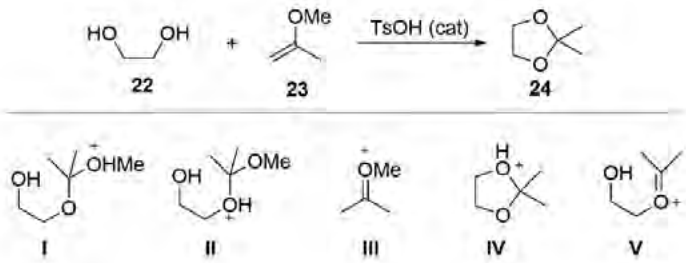
Oznaczenia: eq = równoważnik, conc = stężony.

9.2 Spośród poniższych warunków wybierz najlepsze dla **A**.

(a) pirydyna
(b) 5% KOH/H_2O
(c) 1% HCl/H_2O
(d) bezwodny $ZnCl_2$

9.3 Narysuj struktury produktów pośrednich **15**, **16**, **18** i **19** uwzględniając stereochemię wszystkich centrów stereogenicznych.

Diketal **14** można również otrzymać działając na (+)-mannitol (**13**) 2-metoksypropenem (**23**) w obecności katalitycznej ilości kwasu toluenosulfonowego (TsOH) w bezwodnym toluenie. Modelową reakcję pokazano poniżej.



9.4 Zaproponowany mechanizm dla tej reakcji obejmuje kluczowe związki pośrednie (I-V), jak pokazano powyżej. Wybierz właściwą kolejność tworzenia się kluczowych związków pośrednich podczas przebiegu tej reakcji.

(a) I, II, III, IV, V
(b) III, II, I, V, IV
(c) III, I, II, IV, V
(d) III, I, II, V, IV

Prof. dr hab. Marek Orlik[1,2]
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik[1,2]
Dr hab. Piotr Kwiatkowski[2]
[1] Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
[2] Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

eprasa.pl 5e134c6360

54. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 10 – 18.07.2022 r.

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Kwiatkowski

Rozwiązania zadań teoretycznych

Zadanie 1. ***Szybki wizualny test na COVID-19 oparty na kwasie nukleinowym***

1.1 (d)

1.2 (a)

1.3 Objętość nanocząstki złota:

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\times 3{,}14\times\left(\frac{30\times10^{-7}}{2}\right)^3$$
$$= 1{,}41\times10^{-17}\ \text{cm}^3 = 1{,}41\times10^{-23}\ \text{m}^3$$

Masa nanocząstki złota:

$$m_{NP} = \rho V_{NP} = 19{,}3\times1{,}41\times10^{-17} = 2{,}72\times10^{-16}\ \text{g}$$

Liczba atomów złota w każdej cząstce:

$$N = \frac{m_{NP}}{AW_{Au}}\times N_A = \frac{2{,}72\times10^{-16}}{197{,}0}\times6{,}022\times10^{23} = 8{,}31\times10^5$$

lub:

$$N = \frac{V_{NP}}{V_{atom}} = \frac{\pi\rho N_A D^3}{6M}$$
$$= \frac{3{,}14\times19{,}3\times6{,}022\times10^{23}\times\left(30{,}0\times10^{-7}\right)^3}{6\times197{,}0}$$
$$= 8{,}34\times10^5$$

lub

Objętość nanocząstki złota:

$$V_{NP} = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{4}{3}\times 3{,}14\times\left(\frac{30{,}0\times10^{-7}}{2}\right)^3$$
$$= 1{,}41\times10^{-17}\ \text{cm}^3 = 1{,}41\times10^{-23}\ \text{m}^3$$

Masa każdego atomu złota:

$$m = \frac{AW_{Au}}{N_A} = \frac{197{,}0}{6{,}022\times10^{23}} = 3{,}271\times10^{-22}\ \text{g}$$

Objętość każdego atomu złota:

$$V_{atom} = \frac{m}{\rho} = \frac{3{,}271\times10^{-22}}{19{,}3} = 1{,}69\times10^{-23}\ \text{cm}^3$$

Liczba atomów złota w każdej cząstce:

$$N = \frac{V_{NP}}{V_{atom}} = \frac{1{,}41\times10^{-17}}{1{,}69\times10^{-23}} = 8{,}34\times10^5$$

1.4 Całkowita liczba atomów złota:

$$N_{total} = \frac{5{,}2\times10^{-3}}{394}\times6{,}022\times10^{23} = 7{,}9\times10^{18}$$

Stężenie nanocząstek złota:

$$C = \frac{N_{total}}{NVN_A} = \frac{7{,}9\times10^{18}}{8{,}34\times10^5\times100\times10^{-3}\times6{,}022\times10^{23}}$$
$$= 1{,}6\times10^{-10}\ \text{mol L}^{-1}$$

Molowy współczynnik absorpcji:

$$\varepsilon = \frac{A}{lC} = \frac{0{,}800}{1\times1{,}6\times10^{-10}} = 5{,}0\times10^9\ \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

1.5

$$A_1 = \varepsilon l C_1 = \varepsilon l\frac{0{,}10C_x}{1{,}0} = 0{,}400$$

$$A_2 = \varepsilon l C_2 = \varepsilon l\frac{0{,}10C_x + 2{,}0\times0{,}10}{1{,}0} = 0{,}900$$

lub

$$\frac{0{,}400}{0{,}900} = \frac{\frac{0{,}10C_x}{1{,}0}}{\frac{0{,}10C_x + 2{,}0\times0{,}10}{1{,}0}}$$

$$C_x = 1{,}6\ \mu\text{g mL}^{-1}$$

Zadanie 2. ***Chrom w czasach starożytnych i współczesnych.***

2.1 A: 8, B: 16

2.2 Fe

2.3 Fe^{3+}: 7, Cr^{3+}: 9

Rozwiązanie 1:

Załóżmy, że w sześciennej komórce znajduje się x jonów Fe (w tym Fe^{2+} i Fe^{3+}) oraz y jonów Cr^{3+}. Wtedy:

$$\frac{x}{y} = \frac{64\times\left(52{,}00\times2+16{,}00\times3\right)}{36\times\left(55{,}85\times2+16{,}00\times3\right)}$$

z czego wynika $x/y = 1{,}66$.

Ze względu na to, że całkowita liczba kationów w każdej komórce krystalicznej wynosi 24, otrzymujemy zależność:

$$\left(1+1{,}66\right)y = 24$$

z czego wynika $y \approx 9$. Zatem liczba jonów Fe^{3+} zajmujących oktaedryczne wakancje wynosi:

16-9 = 7

eprasa.pl 5e134c6360

Rozwiązanie 2:
Jeśli przyjmiemy, że w finalnym związku obecnych jest x jonów Fe (w tym Fe^{2+} i Fe^{3+}), to liczba jonów Cr^{3+} powinna wynosić 3-x, ponieważ suma A i B w AB_2O_4 powinna wynosić 3, a wzór związku powinien mieć postać $Fe_xCr_{3-x}O_4$. Wtedy:

$$\frac{x}{3-x} = \frac{64\times(52,00\times2+16,00\times3)}{36\times(55,85\times2+16,00\times3)} = \frac{5}{3}$$

z czego wynika $x = 1,875$. Zgodnie z tym rezultatem, liczba jonów Fe^{2+} w tetraedrycznych wakancjach wynosi 1, a liczba Fe^{3+} w oktaedrycznych wakancjach jest równa:

$$x-1 = 1,875-1 = 0,875$$

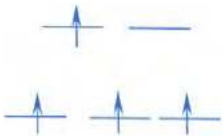
a liczba jonów Cr^{3+} zajmujących oktaedr wynosi:

$$3-x = 3-1,875 = 1,125$$

W pojedynczej komórce elementarnej znajduje się 8 jonów Fe^{2+}, a zatem liczby jonów Fe^{3+} i Cr^{3+} wynoszą, odpowiednio:

$$\frac{8}{1}\times0,875 = 7 \quad \text{oraz} \quad \frac{8}{1}\times1,125 = 9$$

2.4 Na_2CrO_4
2.5 $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + H_2O + Na_2SO_4$
2.6 (A)
2.7 (B)
2.8



$$\text{CFSE} = 0 - E_{\text{okt}} = 0 - \left[\left(-\frac{2\Delta_o}{5}\right)\times3 + \frac{3\Delta_o}{5}\right] = \frac{3}{5}\Delta_o$$
$$= 9600\ \text{cm}^{-1}$$

2.9

$$\mu = \sqrt{4(4+2)}\mu_B = 4,9\mu_B$$

Zadanie 3. ***Wychwytywanie i przemiany dwutlenku węgla.***
3.1 **A:** $CaCO_3$ **B:** CaO
3.2
Etap 1:
(2a)

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

lub

$$2OH^- + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

(2b)

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$$

lub

$$OH^- + CO_2 \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

lub

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$$

lub

$$CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCO_3^-$$

Etap 2:
(2c) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$
(2d) $NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + NaOH + H_2O$

Etap 3:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

3.3
A: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$
K: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

3.4
1: $H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$
2: $H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$
3: $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$

3.5 Odpowiedzi: (a), (d)

3.6 Szybkość wytwarzania H^+:

$$r(H^+) = 60\ \text{s min}^{-1} \times 2,00\ \text{A}/(96485\ \text{C mol}^{-1})$$
$$= 1,24\times10^{-2}\ \text{mol min}^{-1} = 1,24\ \text{mmol min}^{-1}$$

Szybkość dostarczania HCO_3^- do strefy B:

$$r(HCO_3^-) = 0,10\ \text{mol L}^{-1} \times 10,00\ \text{mL min}^{-1}$$
$$= 1,0\ \text{mmol min}^{-1}$$

Szybkość dostarczania CO_3^{2-} do strefy B:

$$r(CO_3^{2-}) = 0,050\ \text{mol L}^{-1} \times 10,00\ \text{mL min}^{-1}$$
$$= 0,50\ \text{mmol min}^{-1}$$

$H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^-$ $\quad$ $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$

Ilość rozpuszczonego CO_2 w przepływie:

$$10,00\ \text{mL min}^{-1} \times 0,033\ \text{mol L}^{-1} = 0,33\ \text{mmol min}^{-1}$$

Szybkość produkcji CO_2:

$$r(CO_2) = r(H^+) - r(CO_3^{2-}) - 0,33\ \text{mmol min}^{-1}$$
$$= 1,24\ \text{mmol min}^{-1} - 0,50\ \text{mmol min}^{-1} - 0,33\ \text{mmol min}^{-1}$$
$$= 0,41\ \text{mmol min}^{-1}$$

3.7
$Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{36}^{12+}$ lub $Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{60}^{12-}$

3.8
$Zn_{12}(C_4H_5N_2)_{24}$

3.9

$$M_{Zn(C_4H_5N_2)_2}$$
$$= \left[65,38 + (12,01\times4 + 1,01\times5 + 14,02\times2)\times2\right]\ \text{g mol}^{-1}$$
$$= 227,6\ \text{g mol}^{-1}$$

eprasa.pl 5e134c6360

$$S = \frac{2 \times 4\pi r^2 \times N_A}{12 \times M_{Zn(C_4H_5N_2)_2}}$$

$$= \frac{2 \times 4 \times 3{,}14 \left(\frac{1{,}16 \times 10^{-9}\ \text{m}}{2}\right)^2 \times 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{12 \times 227{,}6\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$= 1{,}86 \times 10^3\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$$

3.10 Objętość pojedynczej kulistej klatki:

$$V_{klatk} = \left(\frac{4}{3}\right) \times 3{,}14 \times \left(\frac{1{,}16\ \text{nm}}{2}\right)^3 = 0{,}817\ \text{nm}^3$$

Objętość komórki elementarnej:

$$V_{kom} = (1{,}632\ \text{nm})^3 = 4{,}347\ \text{nm}^3$$

Stopień porowatości:

$$R = 2 \times V_{klatk}/V_{kom} = 2 \times 0{,}817\ \text{nm}^3/4{,}347\ \text{nm}^3 = 0{,}376$$

$$V_P = \frac{2 \times V_{klatk} \times N_A \times 1\ \text{g}}{12 \times M_{Zn(C_4H_5N_2)_2}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times N_A \times 1\ \text{g}}{6 \times M_{Zn(C_4H_5N_2)_2}}$$

$$= \frac{0{,}817 \times 10^{-21}\ \text{cm}^3 \times 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times 1\ g}{6 \times 227{,}6\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$= 0{,}360\ \text{cm}^3$$

3.11 **I** (b) **II** (d)

3.12

$$Zn(C_4H_5N_2)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow ZnCO_3 + 2C_4H_6N_2$$

lub

$$Zn(mIm)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow ZnCO_3 + 2HmIm$$

Zadanie 4. ***Nowe zastosowania znanej od starożytności siarki.***

4.1

$$3FeS_2 + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} 6S + Fe_3O_4$$

lub

$$12FeS_2 + 8O_2 \xrightarrow{\Delta} 3S_8 + 4Fe_3O_4$$

4.2

(a) $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI$

(b) $2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

4.3

0,05122 mol L^{-1} × 50,00 mL = 2,561 mmol

½ × 0,1012 mol L^{-1} × 18,47 mL = 0,9346 mmol

(2,561 mmol – 0,9346 mmol)× 10^{-3} × 20 × 32,06 g mol^{-1} = 1,043 g

$$\frac{1{,}043\ \text{g}}{(1{,}043\ \text{g} + 17{,}6\ \text{g})} 100\% = 5{,}59\%$$

4.4

(a) $S_8 + 16Li^+ + 16e \rightarrow 8Li_2S$

(b) $Li \rightarrow Li^+ + e$ lub $16\ Li \rightarrow 16\ Li^+ + 16e$

4.5

$$\frac{8 \times 32{,}06}{16 \times 6{,}941} = 2{,}3$$

4.6

Całkowita energia LIB wynosi

3,8 V × 3,110 Ah × 3600 s/h = 4,25×10^4 J.

Energia zużywana w ciągu godziny przez telefon komórkowy wynosi

$$\frac{4{,}25 \times 10^4\ \text{J}}{22\ \text{h}} = 1{,}93 \times 10^3\ \text{J h}^{-1}$$

Pojemność idealnego pakietu akumulatorów litowo-siarkowych wynosi

$$\frac{23\ \text{g} \times 16 \times 96485\ \text{C mol}^{-1}}{8 \times 32{,}06\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{23\ \text{g} \times 2 \times 96485\ \text{C mol}^{-1}}{32{,}06\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$= 1{,}4 \times 10^5\ \text{C}$$

Całkowita energia idealnego pakietu akumulatorów litowo-siarkowych wynosi

4,2 V × 1,4 × 10^5 C = 5,9 × 10^5 J

Po całkowitym naładowaniu nowy pakiet akumulatorów powinien dostarczać energii do telefonu komórkowego w celu odtworzenia w sposób ciągły plików wideo przez

$$\frac{5{,}9 \times 10^5\ \text{J}}{1{,}93 \times 10^3\ \text{J h}^{-1}} = 306\ \text{h}$$

4.7

$(2n - 2)Li + Li_2S_n \rightarrow nLi_2S$

4.8

Li_2S_6 (I) (DME) → Li_2S_6 (II) (DME)

$$\Delta G^0_{I \rightarrow II} = \Delta G^0_{d1}(I) - \Delta G^0_{d1}(II)$$

$$= 20{,}68\ \text{kJ mol}^{-1} - 18{,}92\ \text{kJ mol}^{-1} = 1{,}76\ \text{kJ mol}^{-1}$$

lub

$$\Delta G^0_{I \rightarrow II} = \Delta G^0_{dr}(I) - \Delta G^0_{dr}(II)$$

$$= 45{,}13\ \text{kJ mol}^{-1} - 43{,}37\ \text{kJ mol}^{-1} = 1{,}76\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^0_{I \rightarrow II} = -RT \ln K^0_{I \rightarrow II}$$

$$K^0_{I \rightarrow II} = \exp\left(-\frac{1{,}76\ \text{kJ mol}^{-1}}{8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298{,}15\ \text{K}}\right) = 0{,}492$$

$$K^0_{I \rightarrow II} = \frac{[Li_2S_6(II)]/c^0}{[Li_2S_6(I)]/c^0} = \frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = 0{,}492$$

eprasa.pl 5e134c6360

4.9

$$\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]} = 0,492$$

$$[Li_2S_6(II)] = 0,492[Li_2S_6(I)]$$

$$Li_2S_6 = Li^+ + LiS_6^- \ +$$

$$K_{d1}^0 = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{[Li_2S_6]} = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{[Li_2S_6(I)]+[Li_2S_6(II)]}$$

$$K_{d1}^0 = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{1,492[Li_2S_6(I)]} = \frac{K_{d1}^0(I)}{1,492}$$

lub

$$K_{d1}^0 = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{3,03[Li_2S_6(II)]} = \frac{K_{d1}^0(II)}{3,03}$$

lub

$$K_{d1}^0 = \frac{[Li^+][LiS_6^-]}{[Li_2S_6(I)]+[Li_2S_6(II)]} = \frac{1}{\frac{1}{K_{d1}^0(I)} + \frac{`}{K_{d1}^0(II)}}$$

$$Li_2S_6(I) \rightarrow Li^+ + LiS_6^- \qquad \Delta G_{d1}^0(I) = -RT\ln K_{d1}^0(I)$$

$$K_{d1}^0(I) = \exp\left(-\frac{20,68\ \text{kJ mol}^{-1} \times 1000}{8,314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298,15\ \text{K}}\right)$$

$$= 2,37 \times 10^{-4}$$

lub

$$Li_2S_6(II) \rightarrow Li^+ + LiS_6^- \qquad \Delta G_{d1}^0(II) = -RT\ln K_{d1}^0(II)$$

$$K_{d1}^0(II) = \exp\left(-\frac{18,92\ \text{kJ mol}^{-1} \times 1000}{8,314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298,15\ \text{K}}\right)$$

$$= 4,84 \times 10^{-4}$$

$$K_{d1}^0 = \frac{2,37 \times 10^{-4}}{1,492} = 1,59 \times 10^{-4}$$

lub

$$K_{d1}^0 = \frac{4,84 \times 10^{-4}}{3,03} = 1,59 \times 10^{-4}$$

lub

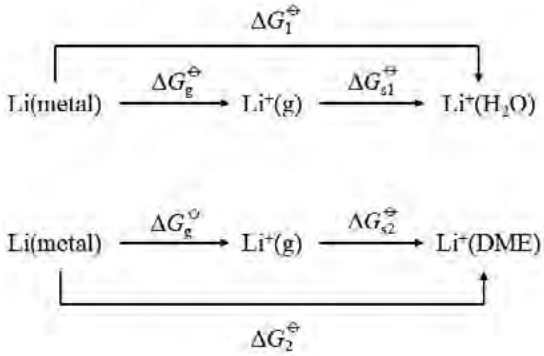
$$K_{d1}^0 = \frac{1}{\frac{1}{K_{d1}^0(I)} + \frac{1}{K_{d1}^0(II)}} = \frac{1}{\frac{1}{2,37 \times 10^{-4}} + \frac{1}{4,84 \times 10^{-4}}}$$

$$= 1,59 \times 10^{-4}$$

4.10

$$[Li_2S_6] > [LiS_6^-] > [LiS_3^{\bullet}] > [S_6^{2-}]$$

4.11



$$\Delta G_1^0 = \Delta G_g^0 + \Delta G_{s1}^0 \qquad (1)$$

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_g^0 + \Delta G_{s2}^0 \qquad (2)$$

$$(2) - (1):\ \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = \Delta G_{s2}^0 - \Delta G_{s1}^0$$

Li (metal)→ Li^+ (H_2O) + e

$$\Delta G_1^0 = nFE^0\left(Li^+(H_2O)/Li\right)$$

Li (metal)→ Li^+ (DME) + e

$$\Delta G_2^0 = nFE^0\left(Li^+(DME)/Li\right)$$

$$nFE^0\left(Li^+(DME)/Li\right) = nFE^0\left(Li^+(H_2O)/Li\right) - \Delta G_{s1}^0 + \Delta G_{s2}^0$$

$$E^0\left(Li^+(DME)/Li\right)$$

$$= -3,040 - \frac{\left[\left(-116,9\ \text{kJ mol}^{-1}\right) - \left(-114,6\ \text{kJ mol}^{-1}\right)\right] \times 1000}{96485\ \text{C mol}^{-1}}$$

$$= -3,016\ \text{V}$$

4.12

Przyjmijmy, że początkowe stężenie $Li_2S = c_0$, a stężenie S_4^{2-} oznaczymy przez c_1. Zgodnie z zasadą zachowania ładunku:

$$2c_0 = 1\times[S_3^{\bullet-}] + 2\times[S_4^{2-}] + 2\times[S_5^{2-}] + 2\times[S_6^{2-}] + 2\times[S_7^{2-}] + 2\times[S_8^{2-}]$$

$$2c_0 = 17,50c_1 + 1,00\times2c_1 + 4,50\times2c_1 + 55,00\times2c_1 + 5,00\times2c_1 + 0,75\times2c_1 = 150c_1$$

$$c_0 = 75c_1$$

Na podstawie bilansu materiałowego:

$$c_0 + \frac{4,81\ \text{mg}}{32,07\ \text{g mol}^{-1} \times 10,00\ \text{mL}} =$$

$$= 17,50 \times 3c_1 + 1,00 \times 4c_1 + 4,50 \times 5c_1 + 55,00 \times 6c_1 + 5,00 \times 7c_1 + 0,75 \times 8c_1$$

$$75c_1 + 0,0150\ \text{mmol mL}^{-1} = 450c_1$$

$$c_1 = 4,00 \times 10^{-5}\ \text{mmol mL}^{-1}$$

$$m(Li_2S) = 75\times4,00\times10^{-5}\ \text{mmol mL}^{-1} \times 10,00\ \text{mL} \times 45,96\ \text{g mol}^{-1} = 1,38\ \text{mg}$$

eprasa.pl 5e134c6360

Zadanie 5. ***Wzajemne przemiany tlenków azotu.***

5.1 Na podstawie definicji $K_{c1} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$ otrzymuje się wyrażenie $[N_2O_2] = K_{c1}[NO]^2$. Zatem $r_+ = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2K_{c1}[NO]^2[O_2]$.

5.2 Łącząc wyrażenia

$K_{c1} = \exp(M\text{-}N/T)$, $k_2 = A_2\exp(-E_{a,2}/RT)$ oraz $k_+ = k_2K_{c1}$

otrzymujemy:

$$k_+ = k_2K_{c1} = A_2\exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right)\exp\left(M - \frac{NR}{RT}\right)$$

$$= A_2\exp(M)\exp\left(-\frac{E_{a,2}+NR}{RT}\right)$$

Z porównania tej zależności z równaniem Arrheniusa wynika, że:

$A_+ = A_2\exp(M)$ oraz $E_{a+} = E_{a,2} + NR$.

5.3 Zgodnie z równaniem Arrheniusa:

$$\ln\frac{k_+(T_2)}{k_+(T_1)} = \frac{E_{a+}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Zatem k_+ (700 K) = $6{,}86\times10^5$ L^2 mol^{-2} min^{-1}

5.4 Ze względu na to, że $\Delta_rH^0_m$ oraz $\Delta_rS^0_m$ nie zmieniają się z temperaturą:

$$\Delta_rH^0_m(600\text{ K}) = \Delta_rH^0_m(298\text{ K})$$
$$= 2\Delta_fH^0_m(NO_2, 298\text{ K}) - 2\Delta_fH^0_m(NO, 298\text{ K})$$
$$-\Delta_rH^0_m(O_2, 298\text{ K})$$
$$= -116{,}4\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_rS^0_m(600\text{ K}) = \Delta_rS^0_m(298\text{ K})$$
$$= 2S^0_m(NO_2, 298\text{ K}) - 2S^0_m(NO, 298\text{ K})$$
$$-S^0_m(O_2, 298\text{ K})$$
$$= -146{,}6\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

Dla procesu przebiegającego w stałej temperaturze, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a zatem $\Delta_rG^0_m(600\text{ K}) = -28{,}44$ kJ mol^{-1}. Na podstawie relacji $K^0_p = \exp(-\Delta_rG^0_m/RT)$ wyznacza się wartość $K^0_p(600\text{ K}) = 299{,}2$.

5.5 Na podstawie zależności $\Delta_rU^0_m = \Delta_rH^0_m - \Sigma\nu RT$, w której $\Sigma\nu = -1$ ($\nu_{NO_2} - \nu_{NO} - \nu_{O_2} = 2 - 2 - 1 = -1$) wyznacza się $\Delta_rU^0_m(600\text{ K}) = -111{,}4$ kJ mol^{-1}.

5.6 Dla stanu równowagi całej reakcji $K_c = \frac{[NO_2]^2_{eq}}{[NO]^2_{eq}[O_2]_{eq}}$ wyrównują się szybkości reakcji prostej i odwrotnej:

$$r_{-,eq} = r_{+,eq} = k_+[NO]^2_{eq}[O_2]_{eq} = k_+\frac{[NO_2]^2_{eq}}{K_c} = k_-[NO_2]^2_{eq}.$$

Zatem $r_- = k_-[NO_2]^2$.

Na podstawie zależności $K_c = K^0_p\left(\frac{RT}{p^0}\right)^{-\Sigma_B\nu_B}$ i wartości $K^0_p(600\text{ K}) = 299{,}2$ otrzymuje się $K_c = 1{,}49\times10^4$ L mol^{-1}. Zgodnie z relacją $k_- = k_+/K_c$ obliczona wartość $k_- = 44{,}4$ L mol^{-1} min^{-1}.

5.7 Zgodnie ze stechiometrią reakcji i wartościami $p_{NO_2} = 0{,}8p_0$, $p_{NO} = 0{,}2p_0$ oraz $p_{O_2} = 0{,}1p_0$ otrzymuje się wyrażenie:

$$K^0_p = \frac{\left(p_{NO_2}/p^0\right)^2}{\left(p_{NO}/p^0\right)^2\left(p_{O_2}/p^0\right)} = \frac{\left(0{,}8p_0/p^0\right)^2}{\left(0{,}2p_0/p^0\right)^2\left(0{,}1p_0/p^0\right)}$$
$$= \frac{100p^0}{p_0}$$

Zatem $p_0 = 53{,}5$ kPa,

$p_{całk} = p_{NO_2} + p_{NO} + p_{O_2} = 1{,}1p_0 = 58{,}8$ kPa.

5.8 Podany mechanizm zawiera wstępną równowagę chemiczną:

$$r_{S+1} = r_{S-1},\ k_{S+1}[O_2]\theta_v^2 = k_{S-1}\theta_O^2,$$
$$\theta_O/\theta_v = \left(k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}\right)^{0,5}$$
$$r_{S+2} = r_{S-2},\ k_{S+2}[NO]\theta_v = k_{S-2}\theta_{NO},$$
$$\theta_{NO}/\theta_v = k_{S+2}[NO]/k_{S-2}$$
$$r_{S+4} = r_{S-4},\ k_{S+4}\theta_{NO_2} = k_{S-4}[NO_2]\theta_v,$$
$$\theta_{NO_2}/\theta_v = k_{S-4}[NO_2]/k_{S+4}$$

Ze względu na to, że $\theta_v + \theta_{NO} + \theta_{NO_2} + \theta_O = 1$ i wykorzystując powyższe wyrażenia na ilorazy stopni pokrycia otrzymujemy:

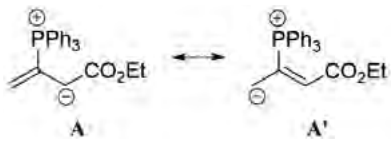
$$\theta_v = \frac{1}{1 + \left(k_{S+1}[O_2]/k_{S-1}\right)^{0,5} + \frac{k_{S+2}[NO]}{k_{S-2}} + k_{S-4}[NO_2]/k_{S+4}}$$

5.9 (B) **5.10** (B)

Zadanie 6. Katalityczne możliwości fosfin

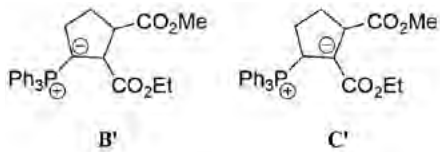
6.1 Odp.: ***R***

6.2



A A'

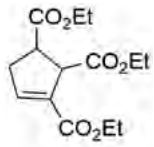
6.3



B' C'

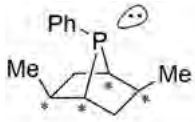
eprasa.pl 5e134c6360

6.4



6

6.5

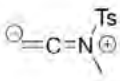


P2

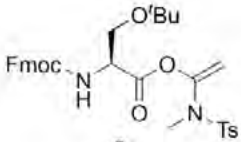
6.6 Odp. **90:10**
6.7 Odp. **(d)**

Zadanie 7. *Organiczne cząsteczki życia.*

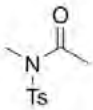
7.1



7

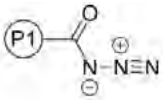


9



12

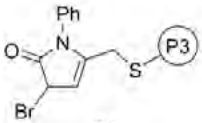
7.2



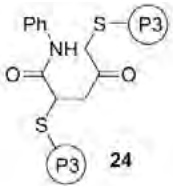
15

16

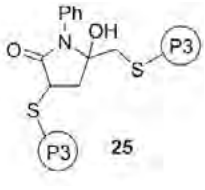
7.3



21



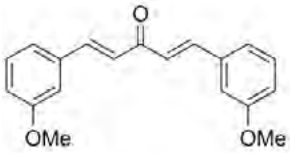
24



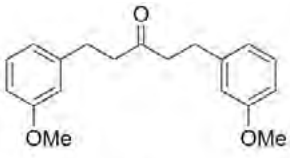
25

Zadanie 8. *Rewelacyjny chiralny katalizator spiranowy.*

8.1



1

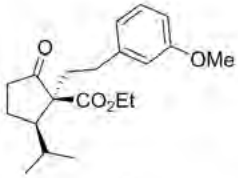


2

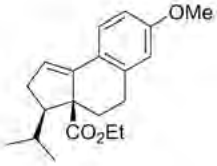
4

5

8.2 Odp. **(c)**
8.3 Odp. **(b)**
8.4 Ir(III)
8.5 Odp.: **6**
8.6



15

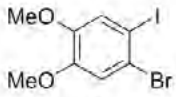


16

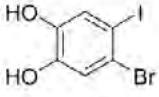
8.7 Odp. **(b)**
8.8 Odp. **(a)**

Zadanie 9. *Totalna synteza kapitulaktonu.*

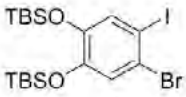
9.1



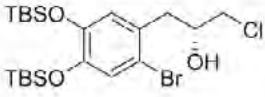
3



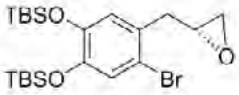
4



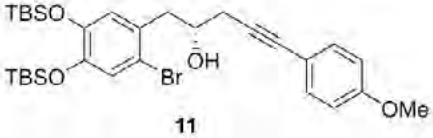
5



8

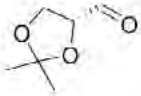


9

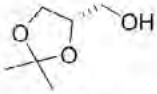


11

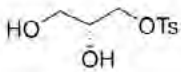
9.2 Odp. **(d)**
9.3



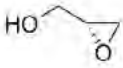
15



16



18



19

9.4 Odp. **(b)**

Prof. dr hab. Marek Orlik[1,2]
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik[1,2]
Dr hab. Piotr Kwiatkowski[2]
[1] Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
[2] Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

eprasa.pl 5e134c6360

Foto – Dreamstime

Pytania i komentarze nauczyciela chemii

Uwagi do tablic: „Wybrane wzory i stałe fizykochemiczne" na egzamin maturalny EM23 (część chemiczna)

Stefan Siedlecki

1. ***Dlaczego w układzie okresowym pierwiastków (str. 15)*** nie są podane numery okresów ?
   Dlaczego jest to tajemnica? Czy obliczając masy molowe bierzemy masy atomowe z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku? Jeżeli nie – to jaki jest sens obliczeń z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku?
2. ***Potencjały standardowe redukcji (str. 12)*** – dlaczego jest tylko jedna tabela, a nie ma – tak jak było dotychczas – dwóch tablic, podających szereg elektrochemiczny metali i potencjały standardowe innych półogniw redoks. Obecna wersja jest zbyt zagmatwana dla ucznia szkoły ponadpodstawowej.
3. ***Wybrane wskaźniki kwasowo-zasadowe (str. 11)*** – dołączone kolorowe paski nie pokrywają się z zakresami zmian barwy, z pewnością można to poprawić.
4. ***Wartości stałych dysocjacji wybranych kwasów i zasad (str. 9)***
   Dlaczego nie ma podanych stałych dysocjacji: kwasu azotowego(V), kwasu chlorowego(V), kwasu chlorowego(VII)? Nie ma także podanej wartości pierwszej stałej dysocjacji kwasu siarkowego(VI).
   Kwas siarkowy(VI) stężony i rozcieńczony to w pewnym sensie dwa różne kwasy. Kwas rozcieńczony traktowaliśmy jako kwas mocny, całkowicie dysocjujący na jony w jednym etapie. Na przykład, obliczając pH wodnego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu. 0,02 mol/dm^3 przyjmowaliśmy, że stężenie jonów H^+ wynosi 0,04 mol/dm^3. Teraz w tablicach podana jest także druga stała dysocjacji tego kwasu $\mathbf{HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}}$, $\mathbf{K_{a2} = 1.02 \cdot 10^{-2}}$. Czy zatem teraz. aby obliczyć całkowite stężenie jonów H^+ w wodnym roztworze tego kwasu, należy uwzględnić drugą stałą dysocjacji?
   Uczymy dalej, iż nie należy pisać wzoru H_2CO_3, ponieważ uczeń zdający egzamin napisze I etap dysocjacji kwasu węglowego w postaci: $\mathbf{H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-}$. Czy jest to jednak dopuszczalny zapis? A może jednak powinniśmy zapisać tę reakcję w postaci:
   $$\mathbf{CO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-}\ \mathbf{?}$$
5. ***Dlaczego podawane nazwy kwasów organicznych są tylko zwyczajowe*** (mrówkowy, octowy, benzoesowy itd.) chociaż zdającego obowiązują nazwy systematyczne (metanowy, etanowy , bezenokarboksylowy) ?
6. ***Dokładna wartość stałej Faradaya*** wynosi $F = 9{,}6485 \cdot 10^4$ C·mol^{-1}. Dotychczas jednak do obliczeń w zadaniach z elektrolizy wykorzystywaliśmy przybliżoną wartość $\mathbf{F = 96500\ C \cdot mol^{-1}}$. Odpowiedzi do zadań w typowych zbiorach odpowiadają także tej wartości 96500 C. Jeżeli uczniowie będą stosować $F = 96485$ C·mol^{-1}, to wynik nie będzie dokładnie zgodny z podaną odpowiedzią. Czy zatem oba możliwe warianty odpowiedzi można uznać za poprawne?
7. ***Rozpuszczalność soli i wodorotlenków (str. 14)*** Podana jest rozpuszczalność wodorotlenku amonu w temperaturze 25°C jako 44,9 g/ 100 g wody, czy to oznacza, że **istnieje wodorotlenek amonu**? Zastosowano co prawda literkę d, oznaczającą, że związek ulega rozkładowi w wodzie. Sprawa jest jasna w przypadku wodorotlenku srebra (który rozkłada się do Ag_2O), ale do czego **rozkładają się** wymienione siarczki baru, wapnia, chromu(III), amonu itd., do czego rozkładają się jodki żelaza(III), manganu(II). Sprawa ta jest o tyle ważna, że my na lekcjach piszemy równania reakcji hydrolizy tych związków.
8. ***Wpływ kierujący podstawników w pierścieniu aromatycznym (str. 7)*** , dlaczego zrezygnowano z określeń o-, m-, p- (orto, meta, para) pozostawiając położenia 2,3,4 względem podstawnika X, skoro w podręcznikach do nauki chemii podawane są nazwy dipochodnych benzenu z zastosowaniem przedrostków o-, m-, p- zastępujących położenia 1,2 ; 1,3; 1,4?

Ograniczyłem się tu do uwag odnoszących się do części chemicznej, ale myślę, że warto zapytać także biologów i fizyków o ich ewentualne komentarze.

Stefan Siedlecki
nauczyciel chemii w III LO we Włocławku

eprasa.pl 5e134c6360

Foto – Dreamstime

Bilansowanie równań reakcji a wybór metody rachunkowej

Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

We wcześniejszych artykułach [1, 2] przedstawiliśmy różne sposoby wyznaczania współczynników stechiometrycznych w równaniach reakcji utleniania-redukcji. Były wśród nich metody ogólne, przydatne do wszelkich typów reakcji (intuicyjna i algebraiczna) oraz metody przeznaczone dla procesów redoks (bilansowanie zmian stopni utlenienia pierwiastków, bilansowanie masy i ładunku w równaniach połówkowych, metoda z użyciem ułamkowych lub niekonwencjonalnych stopni utlenienia). Niektóre z metod bilansowania występują w kilku wariantach operacyjnych lub pod różnymi nazwami, jak np. metoda dopisywania reagentów, metoda O.P.I.S.U, sposób Linga (sposób podkreślania atomów), metoda „ping-pong" (metoda kontroli, ang. „inspection method") [3, 4]. Niewątpliwie jednak, niezależnie od różnych klasyfikacji powyższych sposobów uzgadniania równań reakcji chemicznych, ich wspólną podstawą są fundamentalne prawa przyrody: prawo zachowania materii oraz prawo zachowania ładunku elektrycznego.

Na opanowanie przez uczniów poszczególnych metod rachunkowych poświęca się dużo czasu i wysiłku dydaktycznego. Jednocześnie można odnieść wrażenie, że samo zagadnienie wyboru procedury obliczeniowej, adekwatnej do konkretnego przykładu, jest kwestią drugorzędną. Zadania stawiane przed uczniami formułowane są zwykle w taki sposób, iż wymóg zastosowania danej metody jest już zawarty w poleceniu lub też jedna z metod po prostu dominuje na pewnym etapie nauczania. Za przykład może służyć bilansowanie oparte na zapisie reakcji połówkowych, nader często wykorzystywane w dydaktyce na poziomie liceum i wyraźnie preferowane podczas egzaminu maturalnego. W wielu sytuacjach, dla osoby sprawdzającej umiejętności ucznia najistotniejszy bywa sam wynik końcowy w postaci wyznaczonych współczynników stechiometrycznych, natomiast wybór konkretnego sposobu rozwiązania w ogóle nie jest przedmiotem zadania.

W przypadku „klasycznych" reakcji zazwyczaj wydaje się, że problem wyboru metody rozwiązania nie wymaga zbyt wielkiego namysłu ze strony ucznia lub nauczyciela. Zauważmy, że gdy jakaś reakcja pojawia się w innym kontekście tematycznym niż procesy utleniania i redukcji, pierwszeństwo wyboru ma na ogół metoda intuicyjna, znana i stosowana od najwcześniejszych etapów nauczania chemii. Reakcje tradycyjnie traktowane jako redoks, przebiegające w roztworach wodnych i omawiane w typowych kontekstach chemii analitycznej i elektrochemii, zazwyczaj są rozwiązywane którąś z metod wykorzystujących bilanse realnych lub fikcyjnych ładunków elektrycznych. Prawdopodobnie rzadko pojawiają się sytuacje, gdy wybór metody znajduje się wśród celów dydaktycznych lub gdy osoba rozwiązująca zadanie zostaje postawiona przed autentycznym dylematem, jaką procedurę obliczeniową wybrać, aby sprawnie otrzymać prawidłowy wynik.

Być może podejście to wywodzi się z przekonania, iż skoro metody bilansowania równań reakcji oparte są na

eprasa.pl 5e134c6360

prawach przyrody, to do poprawnego, jednoznacznego rezultatu dojdziemy niezależnie od przyjętej metodyki. Z pewnością w znaczeniu uniwersalnym prawa te są niezawodne, warto jednak pamiętać, iż nawet w czystej matematyce dobre rozwiązanie może być osiągnięte na wiele sposobów, różniących się stopniem skomplikowania i czasochłonności. Tym bardziej w chemii, gdzie oprócz znajomości teorii wymagany jest zasób wiedzy empirycznej, niektóre metody radzenia sobie z zadaniem okazują się znacznie bardziej efektywne niż pozostałe.

Przed niebezpieczeństwem ulegania pokusie mechanicznego podejścia do rozwiązywania problemów rachunkowych w naukach przyrodniczych trafnie przestrzegali Sillén, Lange i Gabrielson [5], autorzy „Zbioru zadań z chemii fizycznej", pisząc: *„Niekiedy może wydawać się wygodne stosowanie pierwszego lepszego, na pozór właściwego wzoru bez sprawdzania warunków, w których dany wzór jest słuszny. Doświadczenie wykazało jednak, że taka metoda pracy nie zaoszczędza czasu i że wzory są często błędnie użyte".* Dlatego też w niniejszym opracowaniu chcielibyśmy omówić kilka przykładów równań reakcji, których uzgodnienie wymagać może zastanowienia się nad wyborem metody, jak też późniejszej chemicznej refleksji nad interpretacją otrzymanego wyniku. Mamy nadzieję, że pokazane przez nas zadania staną się inspiracją do dalszej, twórczej realizacji tej tematyki na lekcjach chemii.

Nie mamy tu bynajmniej zamiaru powracać do osławionych już w literaturze przedmiotu równań Stouta lub Blakleya, tj. bardzo złożonych reakcji z wieloma reagentami [6]. Należą one do przykładów trudnych, ale stanowiących raczej egzotyczne ciekawostki niż procesy ważne z dydaktycznego lub praktycznego punktu widzenia. Istnieją natomiast wśród istotniejszych i bardziej popularnych reakcji również takie, które wymagają uważnego podejścia, gdyż próby ich zbilansowania za pomocą szablonowych procedur prowadzą na manowce. Okazuje się, że nawet w znajomo wyglądających zestawach substratów i produktów, gdy pojawią się one w rzadziej spotykanym kontekście, kryją się niespodzianki. Takie nieoczekiwane pułapki mogą zaskoczyć nie tylko uczniów, ale i nauczycieli oraz egzaminatorów.

Załóżmy zatem, że postawimy ucznia przed zadaniem doprowadzenia konkretnych równań reakcji chemicznych do postaci zbilansowanej, dając mu dowolność odnośnie do przyjętej procedury obliczeniowej. W niektórych przykładach podane już będą wszystkie substraty i produkty, w innych zaś wymagane też będzie uzupełnienie równania reakcji o pozostałe, niezbędne reagenty. Rozpatrzymy przy tym celowo m.in. reakcje substancji jonowych zapisywane także w formie określanej jako „postać cząsteczkowa", bowiem tego typu polecenia nader często występują w zadaniach. Wypada przy tym ubolewać nad tą niefortunną, niespójną terminologią, gdyż nie jest poprawne używanie przymiotnika „cząsteczkowy" w odniesieniu do jednostek formalnych związków chemicznych zbudowanych z zespołów jonów, a nie z odrębnych cząsteczek. Ściśle rzecz biorąc, takie ujęcie przemian chemicznych należałoby raczej określić jako zapis z wykorzystaniem wzorów sumarycznych.

Przejdźmy zatem do omówienia wybranych przykładów.

Zadanie nr 1. *Zbilansuj z wykorzystaniem wzorów sumarycznych równanie reakcji przebiegającej w roztworze wodnym, w którym rozpuszczono $FeBr_3$ i $Sn(NO_3)_2$, prowadzącej do powstania soli Fe(II) i Sn(IV).*

Wstępnie narzuca się następujący, roboczy zapis sumaryczny, wymagający dalszego uzgodnienia:

$$FeBr_3 + Sn(NO_3)_2 \rightarrow FeBr_2 + Sn(NO_3)_4$$

Łatwo zauważyć, że jest to jeden z wariantów podręcznikowej reakcji, znanej w ujęciu jonowym:

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Metoda bilansu ładunków prostych jonów łatwo pozwala wyznaczyć współczynniki stechiometryczne:

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Jak jednak poradzić sobie z prawidłowym zapisem tego procesu z wykorzystaniem sumarycznych wzorów jednostek formalnych odpowiednich soli? Rozwiązawszy bez trudu zadanie na podstawie wzorów jonów, zauważymy, że mechaniczne przepisanie współczynników przed wzorami soli nie prowadzi jeszcze do poprawnego rozwiązania. Mimo zachowania warunku elektroobojętności każdego reagenta nie jest spełniony bilans masy dla reszt kwasowych, do jakiego jesteśmy przyzwyczajeni np. przy reakcjach strąceniowych:

$$2\ FeBr_3 + Sn(NO_3)_2 \rightarrow 2\ FeBr_2 + Sn(NO_3)_4$$

Gdybyśmy próbowali rozwiązać to zadanie metodą algebraiczną, gdzie poszukiwane współczynniki to cztery niewiadome a, b, c i d:

$$a\ FeBr_3 + b\ Sn(NO_3)_2 \rightarrow c\ FeBr_2 + d\ Sn(NO_3)_4$$

otrzymamy następujący układ równań, oparty na bilansach atomów poszczególnych pierwiastków:

Fe: $a = c$
Br: $3\ a = 2\ c$, stąd $a = 2/3\ c$, zatem $1/3\ a = 0$
Sn: $b = d$
N: $2\ b = 4\ d$, stąd $b = 2\ d$, zatem $b = 0$
O: $6\ b = 12\ d$, stąd $b = 2\ d$

Układ ten ma jedno rozwiązanie – wszystkie wartości a, b, c i d są równe zeru. Wynik ten oznacza, że powyższy zestaw reagentów został zapisany w sposób wykluczający prawidłowy bilans masy [6] (por. zad. nr 6). Jak jednak pogodzić taki wynik z wcześniejszym, poprawnym i jednoznacznym zapisem zbilansowanej reakcji w postaci jonowej?

Należy konsekwentnie zastosować się do zasad zachowania masy i ładunku, pamiętając, że właściwa reakcja przebiega wyłącznie między kationami. Liczby moli poszczególnych anionów, tj. Br^- i NO_3^-, jako nieuczestniczących w tej reakcji, nie ulegają wypadkowym zmianom. Muszą one zatem pozostać identyczne po lewej i prawej

eprasa.pl 5e134c6360

stronie równania. Łatwo to zilustrować, dopisując odpowiednie liczby moli anionów do zbilansowanego wcześniej równania dla kationów:

$$2\ Fe^{3+} + 6\ Br^{-} + Sn^{2+} + 2\ NO_3^{-} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + 6\ Br^{-} + Sn^{4+} + 2\ NO_3^{-}$$

Warunek elektroobojętności roztworu wciąż jest spełniony, modyfikacji musi natomiast ulec zapis w postaci wzorów sumarycznych. Jony przeciwnych znaków trzeba połączyć w odpowiednie jednostki formalne soli. Jedną z możliwości, bynajmniej nie jedyną, jest zapis:

$$2\ FeBr_3 + Sn(NO_3)_2 \rightarrow 2\ FeBr_2 + SnBr_2(NO_3)_2$$

Zauważmy przy tym, że wzór sumaryczny $SnBr_2(NO_3)_2$ odpowiada soli podwójnej. Ponadto, poprawne formalnie są także inne kombinacje kationów i anionów, spełniające bilans masy i ładunku, np.:

$$2\ FeBr_3 + Sn(NO_3)_2 \rightarrow FeBr_2 + Fe(NO_3)_2 + SnBr_4$$

W całym zespole reagentów nie zmieniły się proporcje jonów pod względem składu pierwiastkowego oraz sum ładunków obu znaków. Nadal na 2 kationy żelaza przypada łącznie 6 anionów Br^{-}, zaś na 1 kation cyny 2 aniony NO_3^{-}, czyli na łączną liczbę 8 elementarnych ładunków dodatnich przypada 8 elementarnych ładunków ujemnych. Jednak ładunki kationów żelaza i cyny uległy zmianom w wyniku wzajemnej reakcji redoks. Widzimy tu różnicę w stosunku do reakcji strąceniowej, niebędącej procesem redoks, lecz typową reakcją wymiany podwójnej, np.:

$$SnCl_2 + Na_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2\ NaCl$$

Wspomnijmy, że omawiana w tym zadaniu reakcja ma ważne zastosowanie w chemii analitycznej. Służy ona przeprowadzeniu obecnych w roztworze jonów żelaza(III) w jony żelaza(II), co jest koniecznym warunkiem prawidłowego ilościowego oznaczania żelaza metodą manganometryczną, tj. na drodze miareczkowania roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym. W podręcznikach najczęściej zamieszczany jest zapis z wykorzystaniem wzorów sumarycznych odpowiednich chlorków żelaza i cyny:

$$2\ FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\ FeCl_2 + SnCl_4$$

W tym przypadku przepisanie przed wzorami soli współczynników stechiometrycznych ustalonych dla reakcji redoks między jonami prostymi nie prowadzi do sprzeczności w bilansie materiałowym reszt kwasowych. Istotą przekształceń chemicznych pozostaje przeniesienie elektronów w układzie reagentów jonowych, tj. kationów Sn^{2+} i Fe^{3+}, niezależnie od towarzyszących im w roztworze anionów, które nie biorą udziału w tej reakcji i ich obecność manifestuje się jedynie we wzorach sumarycznych.

Warto uświadomić sobie, że proces rozważany w niniejszym zadaniu wcale nie jest wyjątkiem. Podręcznikowe równania reakcji redoks, wykorzystujące wzory sumaryczne związków jonowych zdysocjowanych w roztworze, traktowane jako prawidłowe, są jedynie wyróżnionymi szczególnymi przypadkami spośród wielu możliwości. Na przykład, równanie poniższej reakcji:

$$2\ KMnO_4 + K_2SO_3 + 2\ NaOH \rightarrow K_2MnO_4 + K_2SO_4 + Na_2MnO_4 + H_2O$$

nadal pozostaje prawidłowo zbilansowane, gdy zapiszemy je w innej postaci:

$$2\ KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2\ KOH \rightarrow 2\ NaKMnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Omówione przykłady ilustrują fakt, że bilansowanie reakcji zachodzącej w roztworze, pomiędzy składnikami zdysocjowanych elektrolitów, dokonywane jest w bardziej przejrzysty sposób w naturalnym dla takiego procesu ujęciu jonowym niż przy użyciu wzorów sumarycznych. Nie istnieją bowiem cząsteczki soli, lecz jedynie myślowo wyodrębnione jednostki formalne o wzorze sumarycznym spełniającym warunek elektroobojętności. Niemniej jednak, bardzo często spotykamy w zadaniach polecenia zapisywania przebiegu takich reakcji także „cząsteczkowo". Wzory sumaryczne soli nabierają sensu w innych sytuacjach, np. przy obliczeniach mas czystych substratów o budowie jonowej potrzebnych do przeprowadzenia reakcji, masy wytrąconego osadu lub fazy stałej danej soli, jaką po reakcji można by otrzymać po odparowaniu rozpuszczalnika. Również z punktu widzenia dostępności i kosztów poszczególnych reagentów można rozważać ilościowo, w postaci jakich substratów (w tym obecności jakich jonów towarzyszących) najkorzystniej jest użyć kombinacji reagujących ze sobą jonów, koniecznych do przeprowadzenia danej reakcji. Umiejętność zapisu zbilansowanego równania za pomocą wzorów sumarycznych jest więc pożądana.

Po drugie, warto odnotować użyteczną rolę metody algebraicznej jako źródła wskazówek odnośnie ewentualnie popełnionego błędu i pomocy w naprowadzeniu na dalszą drogę rozwiązywania problemu. Z podobnymi zaletami tej metody będziemy się spotykać także w innych przykładach.

Zadanie nr 2. *Zbilansuj podane poniżej równanie reakcji redoks* [7]:

$$P_4 + WO_3 \rightarrow WP_2O_7 + WP$$

Podana w poleceniu informacja o procesie redoks może sprawić, że wybór ucznia automatycznie padnie na jedną z metod wymagających posłużenia się wartościami stopni utlenienia. Ustalenie w standardowy sposób stopni utlenienia fosforu i wolframu w związkach nie nastręcza trudności – otrzymujemy: W(VI) w tlenku, W(IV) w difosforanie(V) i W(III) w fosforku oraz P(V) w difosforanie(V) i P(-III) w fosforku.

Zapisujemy zmiany stopni utlenienia (Δs):

Utlenianie:	P(0) → P(V)	$\Delta s = 5$
Redukcja:	W(VI) → W (IV)	$\Delta s = -2$
	P(0) → P(-III)	$\Delta s = -3$
	W(VI) → W(III)	$\Delta s = -3$
łącznie dla reakcji redukcji		$\Delta s = -8$

eprasa.pl 5e134c6360

Bilans ten informuje wprawdzie, że fosfor ulega dysproporcjonacji, zaś wolfram bierze udział tylko w redukcji, jednak dalsza trudność wynika z faktu, że atomy tych pierwiastków występują razem w obu cząsteczkach produktów łącznie aż na czterech różnych stopniach utlenienia. Wraz z substratami łączna liczba różnych wartości stopnia utlenienia P i W wynosi sześć. Mimo iż w całym zestawie czterech reagentów występują atomy tylko trzech pierwiastków, to na tym etapie analizy problemu dostrzegamy już potencjalne zawiłości rachunkowe.

Natomiast bez wnikania w tematykę procesów redoks reakcję tę łatwo bilansuje się metodą intuicyjną, czyli uproszczoną wersją metody algebraicznej. Należy zacząć od uzgodnienia liczby atomów tlenu, który jako jedyny pierwiastek występuje tylko w jednym substracie i jednym produkcie. Zapisujemy współczynnik 7/3 przed wzorem WO_3:

$$P_4 + 7/3\ WO_3 \rightarrow WP_2O_7 + WP$$

a następnie uzgadniamy ilość wolframu w produktach, zapisując współczynnik 4/3 przed WP (nie możemy już zmieniać ilości WP_2O_7, gdyż od tej substancji rozpoczęliśmy bilans tlenu):

$$P_4 + 7/3\ WO_3 \rightarrow WP_2O_7 + 4/3\ WP$$

Na końcu bilansujemy atomy fosforu – po prawej stronie równania mamy łącznie 10/3 moli atomów P, więc przed symbolem 4-atomowych cząsteczek P_4 wpisujemy współczynnik 5/6:

$$5/6\ P_4 + 7/3\ WO_3 \rightarrow WP_2O_7 + 4/3\ WP$$

po czym mnożymy obie strony równania przez 6, otrzymując zbilansowane równanie, pozbawione ułamkowych współczynników:

$$5\ P_4 + 14\ WO_3 \rightarrow 6\ WP_2O_7 + 8\ WP$$

Nietrudno sprawdzić, że identyczny wynik daje rozwiązanie pełną metodą algebraiczną, tj. układu 3 równań bilansowych dla atomów każdego z pierwiastków.

Spróbujmy również rozwiązać to zadanie metodą równań połówkowych. Można zaproponować następujące reakcje:

Utlenianie:

$$P_4 + 14H_2O \rightarrow 2P_2O_7^{4-} + 28H^+ + 20e^-$$

Redukcja:

$$1)\ WO_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow W^{4+} + 3H_2O$$
$$2)\ P_4 + 4WO_3 + 24H^+ + 24e^- \rightarrow 4WP + 12H_2O$$

Suma (1) + (2):

$$P_4 + 5WO_3 + 30H^+ + 26e^- \rightarrow W^{4+} + 4WP + 15H_2O$$

Oczywiście należy liczyć się z tym, że pomyślane reakcje połówkowe mogą okazać się nierealne elektrochemicznie lub zawierać indywidua nietrwałe w warunkach reakcji, np. jony $P_2O_7^{4-}$ w roztworach wodnym hydrolizują do jonów HPO_4^-.

Aby wyeliminować elektrony, przed dodaniem równań stronami mnożymy zapis dla reakcji utleniania przez 13, a dla reakcji redukcji przez 10. Po uporządkowaniu wyrazów otrzymujemy:

$$23\ P_4 + 50\ WO_3 + 32\ H_2O \rightarrow 10\ W^{4+} + 64\ H^+ + 26\ P_2O_7^{4-} + 40\ WP$$

$$23\ P_4 + 50\ WO_3 + 32\ H_2O \rightarrow 10\ WP_2O_7 + 16\ H_4P_2O_7 + 40\ WP$$

Co ciekawe, równanie to nie jest wcale tożsame z wcześniej rozwiązanym intuicyjnie. Stanowi ono przypadek jednej z wielu możliwych liniowych kombinacji równań poniższych dwóch reakcji, które zsumowano po ich uprzednim pomnożeniu stronami przez podane obok liczby:

$$9\ P_4 + 20\ WP_2O_7 + 56\ H_2O \rightarrow 28\ H_4P_2O_7 + 20\ WP \quad \Big|\ \cdot\ 4/7$$
$$5\ P_4 + 14\ WO_3 \rightarrow 6\ WP_2O_7 + 8\ WP \quad \Big|\ \cdot\ 25/7$$

Skąd bierze się inny rezultat wcześniejszej metody intuicyjnej lub algebraicznej oraz metody równań połówkowych? Odpowiedzi udzielają nam rozważania stechiometryczne. Otóż odmienność rozwiązania sposobem elektrochemicznym powstaje w momencie mechanicznego zsumowania dwóch równań połówkowych dla reakcji redukcji. Tu właśnie otrzymujemy nowy proces redukcji, będący konkretną kombinacją liniową obu tych zapisów. Jej postać ma następnie wpływ na uzgadnianie liczby wymienianych elektronów w procesach redukcji i utleniania, a przez to na całe równanie sumaryczne. Widzimy jednocześnie, iż w zadanym równaniu podany jest wzór sumaryczny difosforanu(V) wolframu(IV), odpowiadający elektroobojętnej jednostce formalnej zawierającej kation W^{4+} i anion $P_2O_7^{4-}$. Tak więc wynikająca z tego wzoru stechiometryczna proporcja 1:1 między jonami musi zostać zachowana dla tych samych jonów wygenerowanych w równaniach połówkowych utleniania i redukcji. Ten warunek nie został spełniony w naszym przekształceniu, gdzie jony W^{4+} i $P_2O_7^{4-}$ wystąpiły w proporcji molowej 5:13.

Prawidłowo, dla 2 jonów $P_2O_7^{4-}$ obecnych w zapisie równania utlenienia, w równaniu redukcji 1) powinny występować 2 jony W^{4+}:

$$1)\ 2\ WO_3 + 12\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ W^{4+} + 6\ H_2O$$

z których w procesie sumarycznym pojawią się 2 jednostki formalne WP_2O_7. Ponieważ stechiometria WP_2O_7 spina równanie utleniania oraz równanie redukcji 1), to aby uzgodnić liczby wymienianych elektronów musimy odpowiednio skorygować równanie redukcji 2). Należy je pomnożyć przez taką liczbę, żeby łączna liczba elektronów pobieranych przez zespoły reagentów w równaniach redukcji 1) i 2) była równa ustalonej liczbie 20 elektronów oddawanych podczas utleniania. Odpowiedni mnożnik dla równania 2) wynosi 2/3:

$$2)\ 2/3\ P_4 + 8/3\ WO_3 + 16\ H^+ + 16\ e^- \rightarrow 8/3\ WP + 8\ H_2O$$

Teraz dopiero sumujemy równania 1) i 2):

$$2/3\ P_4 + 14/3\ WO_3 + 28\ H^+ + 20\ e^- \rightarrow 2\ W^{4+} + 8/3\ WP + 14\ H_2O$$

po czym dodajemy stronami do równania połówkowego utleniania, otrzymując:

$$5/3\ P_4 + 14/3\ WO_3 \rightarrow 2\ W^{4+} + 2\ P_2O_7^{4-} + 8/3\ WP$$

eprasa.pl 5e134c6360

Ostateczne przekształcenia prowadzą do zapisu identycznego z wcześniejszym rozwiązaniem:

$$5\ P_4 + 14\ WO_3 \rightarrow 6\ WP_2O_7 + 8\ WP$$

Zademonstrowana w tym zadaniu skuteczność prostej metody intuicyjnej oraz nieoczekiwane pułapki metody równań połówkowych to dobra ilustracja konieczności zachowania czujności i elastycznego podejścia do wyboru sposobu bilansowania równań reakcji.

Podkreślmy raz jeszcze, że w tym przypadku czysto hipotetyczny sens ma rozważanie tej reakcji jako procesu przebiegającego w roztworze wodnym. Gdy wszystkie reagenty znajdują się w stanie stałym, próba bilansowania metodą równań połówkowych zupełnie wypacza zarówno ideę tej metody, jak i chemiczny obraz tej konkretnej reakcji.

Dodajmy, że istnieje jeszcze inny, efektywny sposób uzgodnienia tego równania, wykorzystujący niekonwencjonalne wartości stopni utlenienia [2]. Pamiętamy bowiem, iż o ile sam stopień utlenienia nie ma sensu fizycznego, o tyle suma stopni utlenienia wszystkich pierwiastków w drobinie musi spełniać prawo zachowania ładunku. Pozwala to na pewną dowolność wyboru stopni utlenienia dla części pierwiastków. Możemy starać się formalnie tak rozdzielić liczby elektronów walencyjnych pomiędzy atomy w poszczególnych drobinach, aby uzyskać pary redoks szczególnie dogodne do zbilansowania zmian stopni utlenienia.

W omawianym przypadku załóżmy następujące wartości stopni utlenienia: VI dla wolframu we wszystkich jego związkach oraz -VI dla fosforu zarówno w difosforanie(V), jak i w fosforku. Wskutek tych założeń każdy atom O w WP_2O_7 będzie miał przypisaną nietypową wartość stopnia utlenienia, tj. 6/7. Wówczas jednak potencjalnie skomplikowany bilans zmian stopni utlenienia kilku pierwiastków sprowadzi się do formalnego utleniania atomów tlenu z tlenku i redukcji fosforu elementarnego:

Utlenianie: O(-II) → O (6/7) $\Delta s = 20/7$

Redukcja: P(0) → P (-VI) $\Delta s = -VI$

W celu zbilansowania zmian stopni utlenienia, mnożymy powyższe równania odpowiednio: przez 21 i 10. Formalnie interpretujemy to w ten sposób, że przy założonych stopniach utlenienia, 21 atomów O przekazałoby łącznie 60 elektronów do 10 atomów fosforu. Po niezbędnych przekształceniach otrzymujemy współczynniki:

$$10/4\ P_4 + 7\ WO_3 \rightarrow 3\ WP_2O_7 + 4\ WP$$

$$5\ P_4 + 14\ WO_3 \rightarrow 6\ WP_2O_7 + 8\ WP$$

Należy mieć świadomość, że zastosowanie niekonwencjonalnych stopni utlenienia, podobnie jak i wartości ułamkowych, to procedury ukierunkowane wyłącznie na skuteczność obliczeniową. Choć w niektórych przypadkach zaskakująco upraszczają one rachunki, metody te pozbawione są głębszego sensu fizykochemicznego i nie powinniśmy łudzić się, że okażą się przydatne przy omawianiu natury chemicznej procesów utleniania-redukcji.

Ogólnie powinno się odstąpić od nawyku rutynowego obliczania z góry, niejako „na zapas", nawet konwencjo-

Foto – Dreamstime

eprasa.pl 5e134c6360

nalnych stopni utlenienia atomów w cząsteczkach lub też obowiązkowych prób klasyfikowania procesu jako redoks lub nie-redoks, niezależnie od tego, czy okaże się to przydatne w konkretnym zadaniu [8]. Wprawdzie stopień utlenienia pełni często cenną rolę pomocniczą przy dobieraniu współczynników reakcji, lecz jeśli rolę tę jest w stanie odegrać inna strategia obliczeniowa, to wyznaczanie stopni utlenienia mija się z celem. Wielkość ta nie jest mierzalną cechą atomu (w odróżnieniu od ładunku realnego jonu), stąd też do kwestii stopni utlenienia nie powinno się przywiązywać uwagi większej, niż to potrzebne w kontekście danego problemu.

Zadanie nr 3. *Uzupełnij i zbilansuj reakcję* [7]:

$$[Sb(OH)_4]^- + BH_4^- \rightarrow SbH_3 + H_3BO_3$$

W zadaniu tego typu uczeń spotyka się z dodatkowym utrudnieniem, jakim jest konieczność dopisania brakujących reagentów w toku bilansowania równania reakcji. Metoda algebraiczna wymaga znajomości pełnego zestawu reagujących substancji, toteż nie może być zastosowana w tej sytuacji. Z tego względu dobrym sposobem rozwiązania wydaje się metoda równań połówkowych oparta o bilans materiałowo-ładunkowy. W niniejszym przypadku ustalenie konwencjonalnych stopni utlenienia nie byłoby skomplikowane, jednakże pewną konsternację mogłaby wywołać obecność po obu stronach równania wodoru zarówno na +I, jak i –I stopniu utlenienia. Analiza zmian stopni utlenienia wodoru pobudziłaby zapewne do dyskusji, czy w ogóle jest to reakcja redoks. Jak jednak pamiętamy, metoda bilansu materiałowo-ładunkowego nie wymaga wcale przypisywania pierwiastkom stopni utlenienia. Elektrony pojawiają się bowiem w równaniach połówkowych w konsekwencji posługiwania się zasadami zachowania masy reagentów oraz ładunku elektrycznego, odniesionego do realnych jonów, a nie fikcyjnych indywiduów.

Układamy wstępne równania połówkowe dla dwóch zespołów wzajemnie przekształcających się drobin:

1) $[Sb(OH)_4]^- \rightarrow SbH_3$

2) $BH_4^- \rightarrow BO_3^{3-}$

Dla obu reakcji połówkowych bilansujemy liczby atomów danego pierwiastka, przy czym potrzebne reagenty dopisujemy tam, gdzie wymaga tego bilans atomów tlenu i wodoru. W środowisku wodnym typowymi uzupełnianymi drobinami są cząsteczki H_2O oraz jony H^+ lub OH^-. W następnym etapie bilansujemy ładunki elektryczne, dopisując odpowiednie liczby elektronów. Kolejne przekształcenia powyższych równań połówkowych są zatem następujące:

1)

$[Sb(OH)_4]^- + \mathbf{3\ H_2O} \rightarrow SbH_3 + \mathbf{7\ OH^-}$ bilans tlenu i wodoru

$[Sb(OH)_4]^- + 3\ H_2O + \mathbf{6\ e^-} \rightarrow SbH_3 + 7\ OH^-$ bilans ładunku

2)

$BH_4^- + \mathbf{3\ H_2O} \rightarrow H_3BO_3 + \mathbf{7\ H^+}$ bilans tlenu i wodoru

$BH_4^- + 3\ H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 7\ H^+ \mathbf{+\ 8\ e^-}$ bilans ładunku

W tym momencie, bez konieczności uprzedniego ustalania stopni utlenienia pierwiastków, możemy zinterpretować proces 1) jako redukcję, zaś proces 2) jako utlenianie. W takim ujęciu utleniaczem i reduktorem nie są pojedyncze indywidua, lecz zespoły reagentów [9].

Następnie zbilansowane równania połówkowe należy pomnożyć przez odpowiednie liczby, tj. 4 i 3, tak by zapewnić równe liczby wymienianych elektronów w procesach redukcji i utleniania:

$$4\ [Sb(OH)_4]^- + 12\ H_2O + 24\ e^- \rightarrow 4\ SbH_3 + 28\ OH^-$$

$$3\ BH_4^- + 9\ H_2O \rightarrow 3\ H_3BO_3 + 21\ H^+ + 24\ e^-$$

Po zsumowaniu tych równań upraszczamy liczby indywiduów występujących po obu stronach i otrzymujemy zapis równania sumarycznego:

$$4\ [Sb(OH)_4]^- + 3\ BH_4^- + 21\ H_2O \rightarrow 4\ SbH_3 + 3\ H_3BO_3 + 28\ OH^- + 21\ H^+$$

$$4\ [Sb(OH)_4]^- + 3\ BH_4^- + 7\ H^+ \rightarrow 4\ SbH_3 + 3\ H_3BO_3 + 7\ H_2O$$

Powyższe równanie spełnia bilans masy i ładunku, jednak wątpliwości może budzić kwestia środowiska, w jakim mógłby zachodzić ten proces oraz ewentualnych reakcji równoległych lub następczych. Dla jednego z reagentów podanych w niniejszym zadaniu pojawia się np. możliwość niezależnego procesu redoks z wydzieleniem wodoru cząsteczkowego [10]:

$$BH_4^- + 4\ H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + 4\ H_2$$

Pamiętajmy więc, że nawet poprawna formalnie postać równania reakcji, bez odwołania się do wiedzy i doświadczenia, może pozostawać tylko pewnym postulatem i w bardzo ograniczonym zakresie odzwierciedlać realia chemiczne, z pewnością zaś nie stanowi zapisu mechanizmu procesu.

Niniejsza reakcja może wydawać się dobrym urozmaiceniem lekcji poświęconej nieorganicznym związkom wodoru, budząc dodatkowo zaciekawienie obecnością wśród reagentów dość rzadko omawianych w szkole związków boru i antymonu. Przedstawiając uczniom jednak jakieś nowe, atrakcyjne poznawczo, a przy tym potencjalnie wartościowe dydaktycznie zadanie, musimy zawsze liczyć się z rozdźwiękiem między podręcznikową tendencją do idealizacji zagadnienia i pokusą przystępności, a potrzebą wyczerpującego omówienia problemu, bez wprowadzania poważnych uproszczeń. To dydaktyczne rozdarcie dobrze oddał Pluciński [6], pytając: *„jak głęboko należy wdawać się w rzeczywisty opis zjawisk przyrodniczych? Co powinno być wyróżnikiem: rzetelność czy poglądowość i chęć uniknięcia niepotrzebnego zamieszania?”* Dylemat ten nabiera jeszcze szerszego znaczenia w sytuacji powszechności informacji wirtualnych, gdy przed zdobyciem ugruntowanej wiedzy w danej dziedzinie niemal nie sposób nie zetknąć się wcześniej z mało wiarygodnymi źródłami. Wówczas błędne wiadomości i nawyki edukacyjne, utrwalone jako pierwsze, pozostają trudne do skorygowania.

eprasa.pl 5e134c6360

Zadanie nr 4. *Dobierz współczynniki w równaniu reakcji* [11]:

$$Au^{3+} + H_2O_2 + OH^- \rightarrow Au + O_2 + H_2O$$

Jonowy zapis reakcji sugeruje metodę równań połówkowych. Możemy zaproponować następujące procesy:

Utlenianie: $H_2O_2 + 2\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 2\ e^-$ / x 3
Redukcja: $Au^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Au$ / x 2

Otrzymujemy stąd równanie sumaryczne:

$$2\ Au^{3+} + 3\ H_2O_2 + 6\ OH^- \rightarrow 2\ Au + 3\ O_2 + 6\ H_2O$$

Sprawdźmy prawidłowość naszego rozwiązania metodą algebraiczną:

$$a\ Au^{3+} + b\ H_2O_2 + c\ OH^- \rightarrow d\ Au + e\ O_2 + f\ H_2O$$

gdzie równania bilansu ilości pierwiastków oraz koniecznego w tym przypadku bilansu ładunku elektrycznego mają postać:

Au: $a = d$
H: $2\ b + c = 2\ f$
O: $2\ b + c = 2\ e + f$, zatem $f = 2\ e$
Ładunek: $3\ a - c = 0$

Można przy tej okazji przećwiczyć z uczniami korzystanie z rzetelnie opracowanych kalkulatorów układów równań liniowych, dostępnych online np. [12]. Otrzymujemy wartości czterech współczynników w funkcji wartości współczynników a i b jako dwóch parametrów:

$c = 3\ a$
$d = a$
$e = 3/4\ a + 1/2\ b$
$f = 3/2\ a + b$

Pamiętamy, że gdybyśmy otrzymali zestaw współczynników zależnych tylko od pojedynczego parametru, to z chemicznego punktu widzenia układ miałby jednoznaczne rozwiązanie. Wartość tego parametru moglibyśmy przyjąć dowolnie, gdyż współczynniki stechiometryczne określają proporcje, a nie bezwzględne ilości reagentów.

Wartości współczynników zależne od dwóch parametrów sugerują, iż w rozwiązaniu metodą równań połówkowych pominęliśmy jakiś równoległy proces. Wiedza chemiczna dostarcza nam wskazówki, że nadtlenek wodoru może brać udział również w reakcji rozkładu na wodę i tlen [6]:

$$2\ H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H_2O$$

Obie równoległe reakcje są od siebie niezależne, gdyż ilości cząsteczek H_2O_2 utlenianych w reakcji z jonami Au^{3+} oraz cząsteczek H_2O_2 ulegających reakcji analizy nie są ze sobą powiązane stałą relacją stechiometryczną. Bez tej informacji nie możemy jednoznacznie uzgodnić współczynników stechiometrycznych dla procesu z udziałem zestawu reagentów, obejmującego jony Au^{3+}, OH^-, atomy Au oraz cząsteczki H_2O_2, O_2 i H_2O.

Poszukiwana relacja stechiometryczna między jonami Au^{3+} i cząsteczkami H_2O_2 byłaby określona jednoznacznie tylko wówczas, gdyby nadtlenek wodoru mógł uczestniczyć wyłącznie w procesie utleniania do tlenu, a nie dodatkowo również w procesie redukcji do wody. Tymczasem proporcje między wzajemnym udziałem obu reakcji redukcji można wyrazić jako $1{:}x$, gdzie x jest parametrem o zmiennej wartości. Zrozumiałe staje się zatem, że postawiony problem ma nieskończenie wiele rozwiązań w postaci sumarycznych reakcji, których współczynniki zależą od zadanej wartości parametru x:

$$2\ Au^{3+} + (4x + 3)\ H_2O_2 + 6\ OH^- \rightarrow 2\ Au + (2x + 3)\ O_2 + (4x + 6)\ H_2O$$

Polecenie sformułowane w tym zadaniu wymagałoby więc uściślenia, np. aby uczeń rozpatrywał w nim H_2O_2 wyłącznie w roli reduktora. Z kolei inny wariant prezentacji i oceniania tego zadania mógłby dopuszczać omówiony tu otwarty charakter problemu, a wówczas nie wolno byłoby arbitralnie uznawać za prawidłowe rozwiązanie tylko jednego zestawu współczynników stechiometrycznych. Takie podejście jest tym bardziej uzasadnione, iż zamiast schematycznej realizacji jednostkowego polecenia umożliwia wykorzystanie przez uczniów szerszej wiedzy na temat właściwości substancji (tu: H_2O_2).

Zadanie nr 5. *Zbilansuj równanie reakcji zachodzącej po dodaniu kwasu siarkowego(VI) do roztworu tiosiarczanu(VI) sodu, gdzie produktami są siarczan(VI) sodu, SO_2, S i woda.*

Zachęceni wszechstronnością metody algebraicznej, prześledźmy próbę zbilansowania tym sposobem równania powyższej reakcji, dla której dysponujemy informacją o pełnym zestawie regentów. Widzimy przy tym, iż występują tu drobiny zawierające siarkę na różnych stopniach utlenienia, co w połączeniu z niejednoznacznością podawanych w literaturze wartości dla jonu tiosiarczanowego(VI) mogłoby rodzić obawy o potencjalne trudności interpretacji tej reakcji z punktu widzenia procesów redoks.

Równanie sumaryczne, ze współczynnikami stechiometrycznymi jako niewiadomymi, przyjmuje postać:

$$a\ Na_2S_2O_3 + b\ H_2SO_4 \rightarrow c\ Na_2SO_4 + d\ SO_2 + e\ S + f\ H_2O$$

zaś równania bilansu liczby atomów poszczególnych pierwiastków są następujące:

Na: $2\ a = 2\ c$, stąd $a = c$
S: $2\ a + b = c + d + e$,
zatem $2\ a + b = a + d + e$, stąd $a + b = d + e$
H: $2\ b = 2\ f$, stąd $b = f$
O: $3\ a + 4\ b = 4\ c + 2\ d + f$,
zatem $3\ a + 4\ b = 4\ a + 2\ d + b$, stąd $3\ b - a = 2\ d$

W rezultacie obliczeń otrzymujemy zestaw współczynników zależny od wyboru nie jednego, ale dwóch parametrów:

$c = a$
$d = 3/2\ b - 1/2\ a$
$e = 3/2\ a - 1/2\ b$

eprasa.pl 5e134c6360

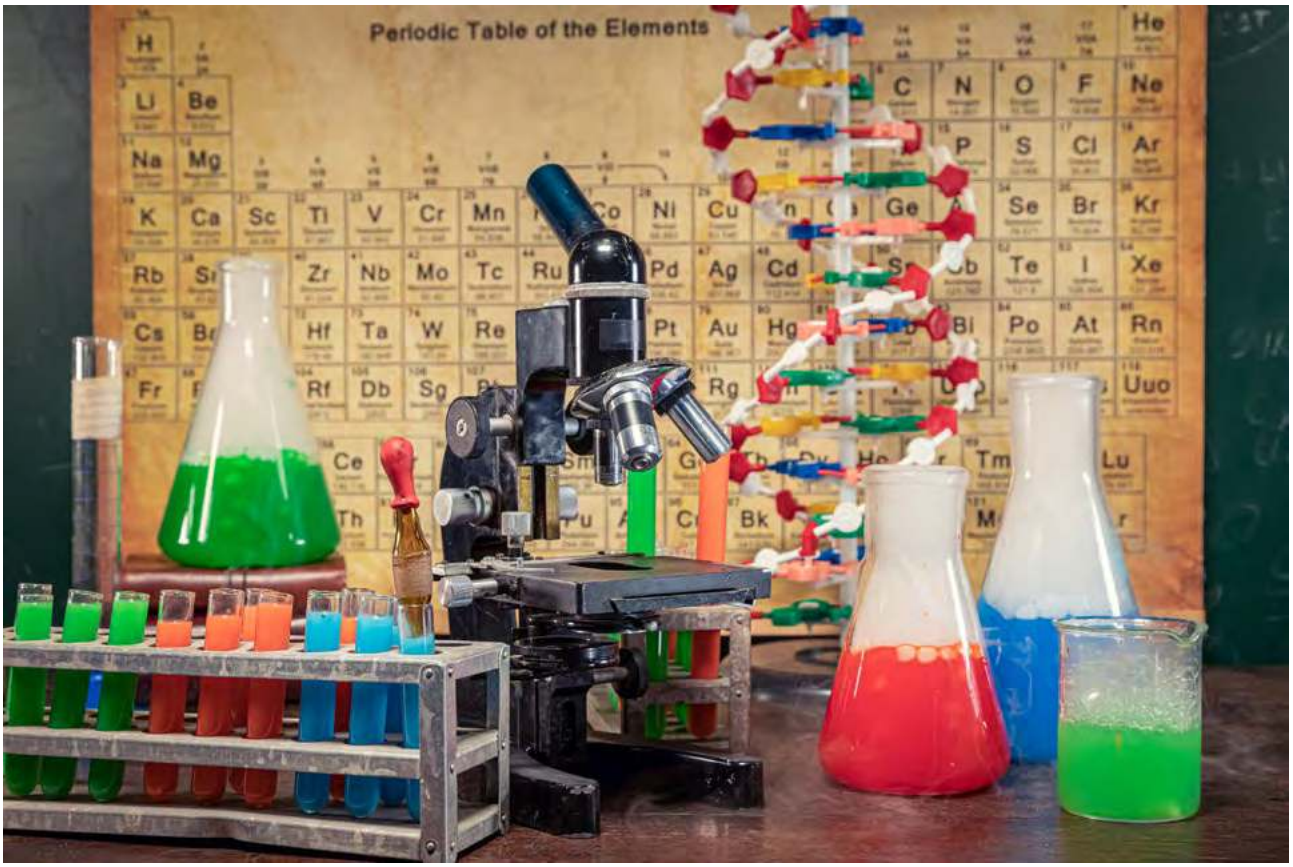


Foto – Dreamstime

Sugeruje to, jakoby ta podręcznikowa reakcja, zapisana przy użyciu wzorów sumarycznych, nie dała się jednoznacznie zbilansować metodą algebraiczną. Z doświadczenia wiemy jednak, że zakwaszenie wodnego roztworu tiosiarczanu sodu rozcieńczonym kwasem nieorganicznym wywołuje pojawienie się zawiesiny koloidalnej siarki, wydzielenie gazowego SO_2 oraz wody. Aniony tiosiarczanowe(VI) pochodzą bowiem od kwasu tiosiarkowego(VI), tj. $H_2S_2O_3$, który nie jest trwały i nie można go otrzymać przez obniżanie pH roztworu jego soli.

W rozwiązaniu zadania kluczowy jest zatem fakt doświadczalny [13], iż istota omawianej reakcji polega na rozkładzie istniejącego jedynie chwilowo kwasu kwasu tiosiarkowego(VI), co ilustruje zapis jonowy wypadkowego procesu:

$$a\ S_2O_3^{2-} + b\ H^+ \rightarrow d\ SO_2 + e\ S + f\ H_2O$$

Równania bilansu ilości pierwiastków oraz bilansu ładunku elektrycznego są wówczas następujące:

Ładunek: $b - 2a = 0$, stąd $b = 2a$
H: $b = 2f$, stąd $f = 1/2\ b = a$
O: $3a = 2d + f$, zatem $3a = 2d + a$, stąd $a = d$
S: $2a = d + e$, zatem $2a = a + e$, stąd $e = a$

Zgodnie z oczekiwaniem opartym na wiedzy chemicznej, reakcja ta jest jednoznacznie zbilansowana dla ustalonej wartości współczynnika a, np. $a = 1$:

$$S_2O_3^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow SO_2 + S + H_2O$$

Dopiero posługując się wzorami sumarycznymi, z uwagi na warunek elektroobojętności, musimy wprowadzić odpowiednie kationy, np. sodu oraz aniony, którymi mogą być – choć nie muszą – aniony siarczanowe(VI):

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

Aniony SO_4^{2-}, podobnie jak $S_2O_3^{2-}$, zawierają w swojej strukturze siarkę, jednak nie biorą one udziału w wypadkowym bilansie masy i ładunku. Odpowiada to nałożeniu dodatkowego warunku $b = c$, co zmniejsza o jeden liczbę niewiadomych i zapewnia jednoznaczność rozwiązania. Tak samo zachowałyby się np. aniony Cl^- w przypadku użycia kwasu solnego:

$$Na_2S_2O_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

Tym razem analiza zadania z wykorzystaniem metody algebraicznej zagmatwała poszukiwanie rozwiązania, które jest w gruncie rzeczy bardzo łatwe, lecz wymaga nie tyle zaangażowania aparatu matematycznego, ile wiedzy empirycznej. Celowo sprowadziliśmy przez chwilę rozwiązywanie tego nietrudnego przykładu na manowce, aby pokazać niebezpieczeństwo, jakie wiąże się z pokusą zastosowania „na siłę" danej metody obliczeniowej. Tego typu pułapki interesująco omówił Ufnalski [13].

Widzimy też, że równie zbędna byłaby próba osadzenia tej znanej już skądinąd reakcji w szablonowym ujęciu tematyki redoks. Cel postawiony w tym zadaniu nie rodzi bowiem potrzeby wnikania w kwestię stopni utlenienia atomów siarki w poszczególnych drobinach i ewentualnego rozpatrywania reakcji w kontekście procesów utleniania-redukcji.

eprasa.pl 5e134c6360

Zadanie nr 6. *Zbilansuj równanie reakcji: $CO + H_2O \rightarrow H_2CO_3$. Skomentuj otrzymany wynik.*

Gdybyśmy rozpoczęli próbę rozwiązania tego zadania od mechanicznego obliczenia wartości stopnia utlenienia pierwiastków, zauważylibyśmy pewien intrygujący fakt: zachodzi tu tylko utlenianie (węgiel zmienia stopień utlenienia z II do IV), ale żaden pierwiastek nie ulega redukcji. Zastosujmy następnie metodę algebraiczną:

$a\ CO + b\ H_2O \rightarrow c\ H_2CO_3$
C: $a = c$
H: $2\ b = 2\ c$, stąd $b = c$
O: $a + b = 3\ c$, zatem $c + c = 3\ c$,
a stąd otrzymujemy warunek $c = 0$.
Wówczas także $a = 0$ i $b = 0$.

O czym świadczy zestaw zerowych współczynników stechiometrycznych? Formalna interpretacja sugeruje, że trzy i tylko trzy reagenty wymienione w równaniu, tj. CO, H_2O i H_2CO_3, brałyby udział we wzajemnych przekształceniach w ilościach zerowych. W układzie tym reakcja chemiczna po prostu nie zachodzi – bilans materiałowy takiego procesu nie jest możliwy do uzgodnienia z uwagi na brak spełniającego go zestawu współczynników stechiometrycznych. Przykłady tego typu omówił Pluciński [6].

Reakcja chemiczna byłaby możliwa, gdyby odpowiednio zmienić co najmniej jeden substrat lub produkt, lub też uwzględnić jakiś dodatkowy reagent. Przykładem jest znany w przemyśle proces konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną, gdzie produktami są tlenek węgla(IV) i wodór:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

W niniejszym zadaniu odwołanie się do znajomości podstawowej wiedzy chemicznej rozwiązuje problem, gdyż kwas węglowy powstaje w znanej już uczniom reakcji wody z tlenkiem węgla(IV), nie zaś z tlenkiem węgla(II):

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

W konwencjonalnym ujęciu nie jest to proces redoks. Brak kompensacji zmian stopni utlenienia, pojawiający się w oryginalnym, błędnym zapisie, jest właśnie równoważny brakowi rozwiązania algebraicznego równania takiej hipotetycznej reakcji. Widzimy, iż wartości stopni utlenienia pierwiastków i ich zmiany w reakcji nie mogą być sprzeczne ze stechiometrią reakcji. Nie istnieje proces poprawny z punktu widzenia bilansu stopni utlenienia bez spełnienia warunku poprawności stechiometrycznej bilansu materiałowo-ładunkowego.

Zauważmy też, że reakcję CO z H_2O można zrealizować elektrochemicznie jako utlenienie związku węgla na II stopniu utlenienia do związku na IV stopniu utlenienia, np. do CO_2. Wówczas jednak konieczne jest dodatkowo uwzględnienie elektronów jako cząstek biorących udział w reakcji elektrodowej:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$$

Elektrony te przekazywane są w zewnętrznym obwodzie ogniwa do drugiej elektrody, gdzie uczestniczą w jakimś procesie redukcji. Porównanie przez uczniów zapisów prawidłowych równań reakcji $CO_2 + H_2O$ oraz $CO + H_2O$ można potraktować jako ćwiczenie podsumowujące ten wątek.

Warto przy tej okazji wspomnieć na lekcji, że powyższy proces elektrodowy ma duże znaczenie praktyczne dla wydajnego funkcjonowania alkoholowych ogniw paliwowych. Jest to sumaryczny zapis (nie mylić z mechanizmem!) jednej z reakcji pośrednich wieloetapowego procesu utleniania paliwa organicznego, np. metanolu. Powstały z metanolu produkt pośredni w postaci zaadsorbowanego CO zatruwa powierzchnię elektrody i musi zostać katalitycznie usunięty z jej powierzchni dzięki zastosowaniu odpowiedniego materiału elektrodowego [14].

Uwagi końcowe

Reakcja chemiczna i stechiometria zajmują jedne z najważniejszych miejsc w strukturze pojęciowej chemii. Nic więc dziwnego, że zagadnienia te są stale obecne w toku edukacji szkolnej i w pracy zawodowej chemików. Szkolne i akademickie podręczniki oraz zbiory zadań obfitują w przykłady dotyczące bilansowania równań reakcji, a literatura metodyczna także zawiera bogactwo materiałów o tej tematyce. Zasoby internetowe poświęcone różnym reakcjom chemicznym i ich stechiometrii są wręcz nieprzebrane. Wiele z tych źródeł zawiera pomysłowe zadania i opisy ciekawych procesów, mnóstwo zaś innych pełnych jest niestety merytorycznych błędów lub nieścisłości.

Trudno sobie wyobrazić, iż współczesny uczeń nie zechce skorzystać z ogromu gotowych informacji, będących dosłownie i w przenośni w zasięgu jego urządzenia elektronicznego. Zajęcia szkolne powinny więc kształcić świadomych użytkowników Internetu i programów komputerowych oraz rozwijać u uczniów potrzebę i umiejętności weryfikowania informacji zaczerpniętych z materiałów online. Wypada zgodzić się z poglądem Ufnalskiego [11], który w podobnym kontekście już wiele lat temu wskazywał, iż często to nie aspekt czysto rachunkowy, ale interpretacyjny bywa kluczowy i kształcący podczas rozwiązywania zadania.

Jeśli więc uczeń posłuży się np. dostępnymi online kalkulatorami równań [12], to byłoby nader korzystne, aby umiał zinterpretować otrzymane wyniki. Optymalną praktyką jest samodzielne rozwiązanie zadania i wykonanie sprawdzenia wyniku oraz skonfrontowanie go z rezultatami podanymi przez rzetelne źródła. Ważną rolą współczesnej edukacji powinno być wyrobienie nawyku niepoprzestawania jedynie na pierwszej, zdobytej naprędce, informacji. Co więcej, nawet pomimo łatwej dostępności do ogromnych zasobów nowoczesnej wiedzy nie należy utrwalać przekonania, iż wszelkie odpowiedzi na pytania istnieją już w książkach i Internecie, wyłącznie w gotowej do przyswojenia lub skopiowania formie.

Urozmaicenie tematu lekcji lub pracy domowej mniej szablonowymi przykładami z zakresu bilansowania równań chemicznych mogłoby być atrakcyjnym czynnikiem stymulującym do dyskusji, intelektualnej refleksji i postawy zdrowego krytycyzmu. Próby zrozumienia przyczyn

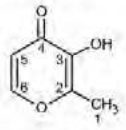
eprasa.pl 5e134c6360

ewentualnych rozbieżności między rezultatami pozyskanymi różnymi metodami lub z różnych źródeł oraz formułowanie dalszych pytań problemowych wnosiłyby dodatkowy element twórczy. Znakomitą analizę merytorycznej poprawności wybranych zagadnień omawianych w szkolnych podręcznikach oraz koncepcji alternatywnych, wynoszonych przez uczniów wraz z wiedzą szkolną, przedstawił ostatnio Kuśmierczuk [15].

Zbyt wiele konwencjonalnych zadań ćwiczy niestety mało produktywne i bezrefleksyjne stosowanie procedur. Czy nie należą do nich liczne polecenia typu: „oblicz stopnie utlenienia pierwiastków w poszczególnych związkach chemicznych"? Wykonywane są one często w oderwaniu od poznawania właściwości chemicznych substancji i niezależnie od tego, czy wyniki tych obliczeń będą potrzebne do dalszego rozwiązywania zadania. Zdumiewające, iż tak sformułowane polecenia często pojawiają się nawet na egzaminie maturalnym z chemii (przykładowo por. 2022 r., zadanie 34) [16]:

Zadanie 34. (0–1)

Jednym z produktów powstających w procesie karmelizacji cukrów jest maltol – pierścieniowy związek o poniższym wzorze.



Wpisz do tabeli brakujące wartości formalnych stopni utlenienia atomów węgla w cząsteczce maltolu.

	Numer atomu węgla w cząsteczce maltolu					
	1	2	3	4	5	6
Formalny stopień utlenienia		I		II		0

Po pierwsze, kryterium poprawności odpowiedzi wynika tu wyłącznie z reguł arbitralnych, jakim podlega konwencjonalna metoda obliczania stopni utlenienia (stopień utlenienia nie jest właściwością fizykochemiczną pierwiastka!) i wymóg podania przez ucznia zgodnych z kluczem wartości stopni utlenienia nie wiąże się np. ze sprawdzeniem umiejętności posługiwania się zasadą zachowania ładunku. Po drugie, wykonanie działań arytmetycznych pozostaje tu jedynie celem samym w sobie i nie stanowi etapu przydatnego do analizy jakiegokolwiek problemu chemicznego (np. zbilansowania równania reakcji).

Jest to maniera dydaktyczna szczególnie rażąca w sytuacjach, gdy czas ucznia i nauczyciela można by było, w ramach tej samej tematyki, spożytkować znacznie ciekawiej. Tym bardziej warto wykorzystywać prawa zachowania materii i ładunku elektrycznego, stanowiące solidną, ścisłą podstawę przystępnego opisu wielu procesów fizykochemicznych i rozwiązywania problemów rachunkowych na różnych poziomach edukacji [17]. Stechiometria reakcji chemicznych stanowi znakomity kontekst praktyczny, w jakim można umieścić np. tematykę układów równań, znaną uczniom z lekcji matematyki. Kalkulatory równań chemicznych bazują przecież na metodzie algebraicznej i nie ma w nich żadnej elektronicznej „magii", lecz jest to matematyka zaprzęgnięta w służbie chemii. Ponieważ w tym względzie inicjatywa dość rzadko leży po stronie dydaktyki matematyki, dydaktyka chemii może odegrać bardzo pozytywną rolę w ukazywaniu wybranych przykładów zastosowań królowej nauk.

Stale powracają pełne emocji dyskusje o konieczności kolejnych reform edukacji oraz ogólne postulaty usunięcia z programu nauczania nadmiaru treści nieaktualnych i o małej wartości praktycznej w późniejszym, dorosłym życiu. Naprawdę potrzebne zmiany nie są jednak realizowane w sposób przemyślany i spójny, skutkiem czego nadal wśród zbędnej, szkolnej klasyki znajdują się wiadomości przestarzałe, o znaczeniu wyłącznie historycznym, jak też koncepcje kontrowersyjne naukowo i dydaktycznie lub mało produktywne nawet z punktu widzenia wiedzy akademickiej. Z łatwością można by wskazać owe chemiczne archaizmy czy wręcz błędy (m.in. kinetyczne wyprowadzenie wyrażenia na stałą równowagi, reguła dubletu i oktetu, hybrydyzacja, cząsteczki substancji jonowych) i rozstać się z nimi z ulgą i pożytkiem dla uczniów i nauczycieli.

Dr Mariusz Łukaszewski
Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Dr Iwona Paleska
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Literatura:

[1] Łukaszewski M, Paleska I., *Bilansowanie równań reakcji redoks*, Chemia w Szkole, 2018, 334 (3), 40-46.
[2] Łukaszewski M., Paleska I., *Bilansowanie równań reakcji redoks-część 2*, Chemia w Szkole, 2018, 336 (5), 32-39.
[3] Zabawa G., *Równania reakcji chemicznych w chemii organicznej. Metoda O.P.I.S.U.*, Chemia w Szkole. 2002, (3), 135-137.
[4] Mizerski W., *Równania reakcji chemicznych*, http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/RownaniaReakcjiChemicznych1.html, http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/RownaniaReakcjiChemicznych2.html, http://chemfan.pg.gda.pl/Dydaktyka/RownaniaReakcjiChemicznych3.html
[5] Sillén L., Lange P., Gabrielson C., *Zbiór zadań z chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1955.
[6] Pluciński T., *Uwagi o chemikach i równaniach reakcji chemicznych,* http://www.tomek.strony.ug.edu.pl/rowna.htm
[7] Chojnacki J., Dołęga A., Konieczny S., Konitz A., Okuniewski A. (red.), Pikies J., Pladzyk A., Ponikiewski Ł, Walewski M., Wiśniewska A., *Chemia ogólna i nieorganiczna, ćwiczenia rachunkowe*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2019. https://chem.old.pg.edu.pl/kchn/skrypt-do-cwiczen. *Rozdział 4. Stechiometria reakcji chemicznych,* https://chem.old.pg.edu.pl/documents/175187/96457646/Rozdzia%C5%82%204
[8] Paik S.-H., Kim S., Kim K., *Suggestion of a viewpoint change for the classification criteria of redox reactions*, J. Chem. Educ. 2017, 94 (5), 563-568.
[9] Galska-Krajewska A., Pazdro K.M., *Dydaktyka chemii*, PWN, Warszawa, 1990.
[10] Gontarz Z., *Związki tlenowe pierwiastków bloku sp*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009.
[11] Pazdro K.M., Rola-Noworyta A., *Zbiór zadań z chemii do liceów i techników. Zakres rozszerzony*, Wydanie X. Zmienione i uzupełnione, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.
[12] *Rozwiązanie układów równań liniowych*: https://matrixcalc.org/pl/slu.html
[13] Ufnalski W., *Pułapki arytmetycznej metody bilansowania równań reakcji chemicznych*, Chemia w Szkole, 1983, 29 (4), 197-200.
[14] Czerwiński A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2005.
[15] Kuśmierczuk W., *Poprawność merytoryczna i ujęcie dydaktyczne wybranych zagadnień w podręcznikach chemii dla liceów a koncepcje alternatywne uczniów*. Rozprawa doktorska, Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Lublin, 2018.
[16] *Egzamin maturalny z chemii. Poziom rozszerzony, 16 maja 2022r.*, Centralna Komisja Egzaminacyjna: https://cke.gov.pl/images/_EGZAMIN_MATURALNY_OD_2015/Arkusze_egzaminacyjne/2022/Chemia/poziom_rozszerzony/ECHP-R0-100_2205.pdf
[17] Łukaszewski M, Paleska I., *Wykorzystanie tabeli rozpuszczalności i zasady zachowania ładunku elektrycznego do nauki zapisywania wzorów elektrolitów – scenariusz lekcji*, Chemia w Szkole, 2021, 355 (6), 40-50.

Errata do [1] Łukaszewski M., Paleska I., *Bilansowanie równań reakcji redoks,* Chemia w Szkole, 2018, 334 (3), 40-46:

W równ.(2) na str. 46 jest:

$2\ Cr(OH)_4^- + 3\ H_2O_2 \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 4\ H^+ + 4\ H_2O$

Powinno być:

$2\ Cr(OH)_4^- + 3\ H_2O_2 \rightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ + 6\ H_2O$

eprasa.pl 5e134c6360

Dwubarwna elektroliza

Marek Ples

Elektrolizą nazywamy zbiór wszelkich zmian struktury chemicznej substancji zachodzących pod wpływem przyłożonego do niej zewnętrznego napięcia elektrycznego. Często pojęcie to zawęża się do procesów rozkładu zachodzących pod wpływem przepływu prądu elektrycznego przez ulegający dysocjacji elektrolit. Elektrolizie towarzyszyć może szereg dodatkowych zjawisk. Należy tu wspomnieć transport jonów do elektrod, wtórne przemiany jonów na elektrodach i inne. W sensie technologicznym przez elektrolizę rozumie się wszystkie te procesy łącznie [1].

Elektroliza zachodzi w układach, w których występują substancje zdolne do rozpadu (dysocjacji) na jony, czyli do jonizacji.

W elektrolizie elektroda naładowana ujemnie (na której zachodzi redukcja) jest nazywana katodą, a elektroda naładowana dodatnio (na której zachodzi utlenianie) anodą. Każda z elektrod przyciąga do siebie przeciwnie naładowane jony. Do katody dążą więc dodatnio naładowane kationy, a do anody ujemnie naładowane aniony. Po dotarciu do elektrod jony przekazują im swój ładunek, a czasami wchodzą też z nimi w reakcję chemiczną, na skutek czego zamieniają się w obojętne elektrycznie związki chemiczne lub pierwiastki [2][3].

Elektrolizę wykorzystuje się powszechnie na różne sposoby, między innymi do produkcji metali takich jak glin Al, wytwarzania gazów (np. wodór H_2, tlen O_2 i chlor Cl_2), oraz do galwanizacji, czyli elektrolitycznego pokrywania przedmiotów metaliczną powłoką.

Zjawiska z dziedziny elektrochemii są często postrzegane przez uczniów jako skomplikowane i trudne do przyswojenia. Okazuje się jednak, że elektrolizę możemy zaprezentować na wiele sposobów. Wybrałem jedną z ciekawszych wizualnie reakcji elektrolitycznych.

Doświadczenie

Potrzebujemy jedynie kilka łatwych do zdobycia substancji. Są to:

- skrobia ziemniaczana,
- alkoholowy roztwór fenoloftaleiny $C_{20}H_{14}O_4$,
- jodek potasu KI.

Mąka ziemniaczana to produkt uzyskiwany z bulw pędowych ziemniaków *Solanum tuberosum*. Zawiera około 84% skrobi. Najważniejszym z pozostałych składników jest woda, której ilość jest zależna od wilgotności względnej powietrza, w którym jest przechowywana mąka [4]. Skrobia ziemniaczana ma postać sypkiego, matowego proszku o barwie czysto białej, bez obcych zapachów i posmaków (Fot. 1). Substancja ta ściskana w dłoni charakterystycznie chrzęści.

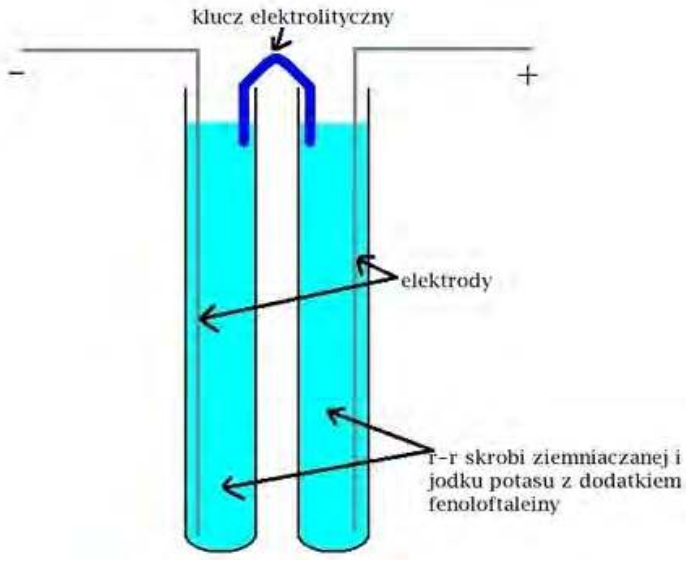
Z kolei fenoloftaleina jest organicznym związkiem chemicznym, stosowanym głównie jako wskaźnik pH. W warunkach normalnych jest to biała substancja krystaliczna. Jej rozpuszczalność w wodzie jest niewielka, lepsza natomiast w alkoholach. Fenoloftaleina jest wskaźnikiem alkacymetrycznym, tzn. zmienia formę z bezbarwnej w środowisku słabo kwasowym lub obojętnym na malinowoczerwoną w środowisku umiarkowanie zasadowym. Zalecana jest głównie do miareczkowania roztworów słabych kwasów mocnymi zasadami, gorsze wyniki uzyskiwane są dla miareczkowania silnie rozcieńczonych mocnych kwasów mocnymi zasadami. Zakres pH zmiany bezbarwna->malinowoczerwona wynosi 8,3–10,0. W skrajnych wartościach pH zachodzą dodatkowe zmiany: w roztworach silnie kwasowych przybiera kolor pomarańczowy lub żółty na skutek przejścia w karbokation trytylowy, natomiast w środowisku silnie zasadowym staje się bezbarwna. W lecznictwie fenoloftaleina była stosowana niekiedy jako środek przeczyszczający, ale musimy pamiętać, aby niepotrzebnie

Fot. 1 – Skrobia ziemniaczana

Fot. 2 – Kryształy jodku potasu

eprasa.pl 5e134c6360

Fot. 3 – Zestaw substancji potrzebnych do doświadczenia



Rys. 1 – Schemat zestawu do elektrolizy

nie wystawiać naszego organizmu na większe dawki tej substancji, ponieważ może mieć ona działanie szkodliwe.

Kolejną potrzebną nam substancją jest jodek potasu, a więc sól potasowa kwasu jodowodorowego HI. Tworzy bezbarwne kryształy łatwo rozpuszczalne w wodzie (Fot. 2). W wyniku elektrolizy *stopionego* jodku potasu powstaje jod (w postaci cząsteczek I_2) i metaliczny potas K.

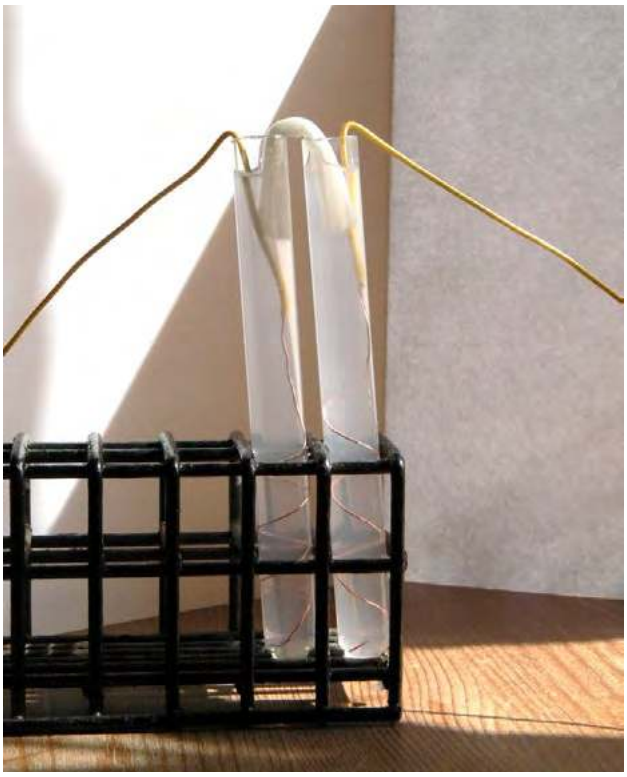
Pamiętajmy, że chociaż w tym doświadczeniu nie wykorzystujemy żadnych silnie toksycznych substancji, to musimy uważać jak zawsze przy pracy z chemikaliami.

Pierwszą rzeczą, jaką musimy zrobić jest przygotowanie roztworu skrobi. Substancja ta nie rozpuszcza się w zimnej wodzie. Dlatego najłatwiej jest to osiągnąć dodając do kilkunastu cm^3 zimnej wody około 0,5 g mąki ziemniaczanej, a następnie dopełniając do objętości 250 cm^3 wodą bliską wrzenia i mieszając. Po ochłodzeniu roztwór warto jeszcze rozcieńczyć 2-5x wodą o temperaturze pokojowej. Zarówno ten roztwór, jak i pozostałe substancje potrzebne do doświadczenia można zobaczyć na Fot. 3.

Aby otrzymać elektrolit, do otrzymanego roztworu skrobi dodajemy niewielką ilość jodku potasu – szczyptę, której wielkość należy dobrać eksperymentalnie - i mieszamy do rozpuszczenia. Następnie dodajemy parę kropli 1% etanolowego roztworu fenoloftaleiny. Najlepiej byłoby, gdyby roztwór był przygotowany na wodzie destylowanej, ale jeśli użyjemy wody z kranu, to efekt reakcji też będzie widoczny. Roztwór wtedy może być tylko nieco bardziej mętny.

Następnie musimy zestawić prosty elektrolizer. Reakcję można przeprowadzać w pojedynczym naczyniu, ale wtedy istnieje ryzyko wymieszania barw. Dlatego zastosujemy elektrolizer o dzielonej objętości, zbudowany ze zwykłych probówek. Jego schemat można zobaczyć na Rys.1.

Klucz elektrolityczny jest fragmentem zwiniętej gazy, ręcznika papierowego lub chusteczki higienicznej. Należy nasączyć go roztworem i wtedy taki klucz umożliwi przepływ prądu elektrycznego między naczyniami. Elektrody najlepiej byłoby wykonać z materiału bardziej obojętnego chemicznie, takiego jak grafit lub platyna, ale w toku doświadczeń okazało się, że w opisanych warunkach dobrze sprawują się nawet te wykonane z nieizolowanego drutu miedzianego. Dla zwiększenia powierzchni reakcji można te druty zwinąć w spiralę. Gotowy do elektrolizy układ przedstawia Fot. 4.



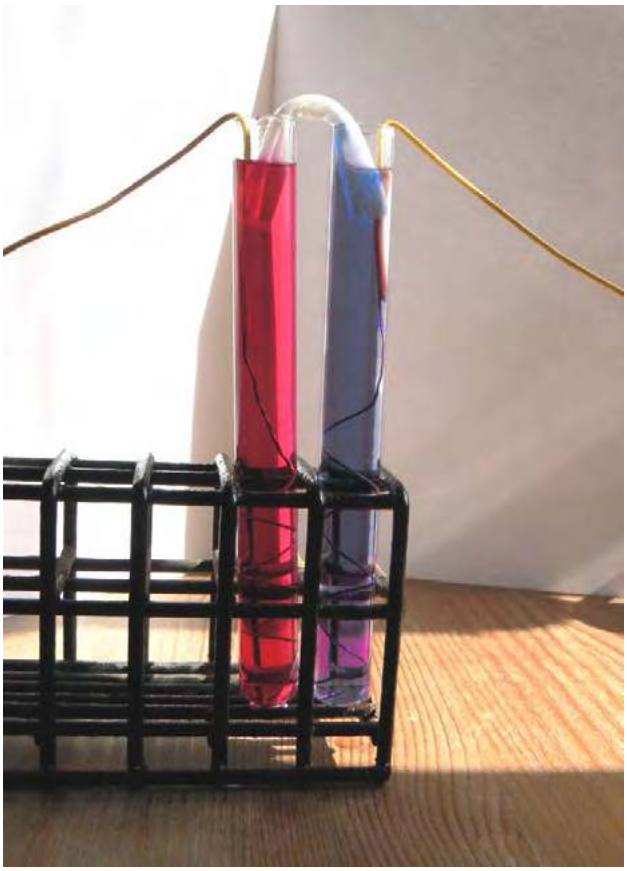
Fot. 4 – Gotowy układ elektrolityczny: katoda - po lewej, anoda - po prawej

eprasa.pl 5e134c6360

Czas na elektrolizę!

Do elektrod podłączamy źródło prądu stałego o niskim napięciu, np. 4,5V (w szereg z elektrolizerem warto włączyć opornik elektryczny o wartości kilku omów lub choćby miniaturową żarówkę). Prawie natychmiast roztwory w probówkach zaczynają się zabarwiać: wokół katody na różowo, zaś wokół anody na niebiesko-granatowo. Po paru minutach barwy stają się wyraźnie widoczne (Fot. 5).

W razie, gdyby roztwór barwił się jedynie w bezpośrednim pobliżu elektrod, warto zamieszać ciecz przez wstrząśnięcie.



Fot. 5 – Zabarwienie roztworów powstałe w wyniku elektrolizy

Wyjaśnienie

W roztworze cząsteczki jodku potasu dysocjują na odpowiednie jony według poniższego równania:

$$KI \rightarrow K^+ + I^-$$

W efekcie w roztworze obecne są jednododatnie kationy potasowe K^+ i jednoujemne (w uproszczeniu, ponieważ mogą powstawać też jony wielojodkowe) aniony jodkowe I^-.

Po przyłożeniu do elektrod napięcia jony na zasadzie oddziaływania elektrostatycznego będą podążać (migrować) do odpowiednich elektrod: kationy do elektrody ujemnej, a aniony do dodatniej.

Jako że standardowy potencjał redukcji potasu jest niższy niż wodoru (-2,9V w odniesieniu do elektrody wodorowej), to na katodzie będzie dochodziło do rozkładu wody, a uwolniony wodór uleci z układu, w roztworze natomiast powstanie nadmiar reszt wodorotlenkowych OH^-, których ładunek, dla zachowania elektroobojętności całego układu, kompensowany jest ubytkiem utlenianych do cząsteczek jodu I_2 jonów I^- na anodzie, do której dążą w polu elektrycznym między elektrodami. Spowoduje to oczywiście wzrost pH w przestrzeni katodowej, dzięki czemu fenoloftaleina zabarwi się tam na malinowy kolor, a jod wiążący się, udziałem jonów I^-, z obecną w roztworze skrobią wytworzy niebieskie zabarwienie.

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

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora

Literatura:

[1] Carmo M., Fritz D., Mergel J., Stolten D., *A comprehensive review on PEM water electrolysis*, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, vol. 38, Iss. 12, str. 4901-4934
[2] Laidler K. J., *The world of physical chemistry*, Oxford University Press, 1995, str. 219-220
[3] Tilley R. J. D., *Understanding solids: the science of materials*, John Wiley and Sons, 2004, str. 281
[4] Masewicz Ł. et al., *Water activity anf hydrated starch aerogles,* Proceedings of the 14th International Conference on Polysaccharides-Glycosicence, Prague 2018, s. 87-89

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Lecznicze produkty z konopi
- Fizjologiczna rola magnezu

eprasa.pl 5e134c6360

Po kawałku w spójną całość

Nauka jest fascynująca i nigdy nie przestaje nas zaskakiwać, a gdy połączy się ciekawość z nowinkami technologicznymi, ilość odkryć naukowych rośnie jak na drożdżach. Bez względu na to jak dziwna hipoteza zostanie postawiona, prędzej czy później badania naukowe zweryfikują ją. Ostatnio, dość skomplikowana reakcja fotopolimeryzacji została wzięta pod lupę celem odkrycia skrywanych w niej tajemnic. Wszystko za sprawą nowatorskiej metody łączącej czasowo-rozdzielczą dyfuzyjną spektroskopię NMR z losowym próbkowaniem zademonstrowaną przez naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk. Proponowane rozwiązanie pozwoliło na głębsze spojrzenie na wiele procesów chemicznych i wyjaśnia poszczególne etapy złożonej reakcji fotopolimeryzacji. Przyjrzyjmy się bliżej tej wyjątkowej metodzie.

Minęło nieco ponad sto lat od rewolucji technologicznej, a urządzenia badawcze są bardziej złożone niż kiedykolwiek i w zawrotnym tempie pchnęły odkrycia naprzód. Rozważmy na przykład światło i metody pozwalające na jego pomiary. Światło to nic innego jak promieniowanie elektromagnetyczne złożone z fal o różnych długościach. Poza zakresem widzialnym znajduje się promieniowanie podczerwone o dłuższej fali, które można łatwo zmierzyć, na przykład za pomocą odpowiedniej siatki dyfrakcyjnej. Z kolei, pomiar promieniowania o krótszej długości fal niż dla obszaru widzialnego wymaga innych warunków eksperymentalnych. A to dlatego, że promieniowanie UV może być pochłaniane przez cząsteczki znajdujące się w powietrzu. To pokazuje, że w zależności od celu badań, warunki pomiarowe mogą się znacząco różnić. Co więcej, im bardziej złożony obiekt badań, tym trudniej go zbadać.

Spójrzmy na reakcje chemiczne. Tu metody pomiarowe rezultatów danego procesu wyglądają zupełnie inaczej. Wyjaśnienie mechanizmów zawiłych reakcji wymaga nie lada wysiłku i często zaawansowanych technik badawczych. Do tego procesy wymagają monitorowania ich postępu w czasie i wiele z nich pozostaje mało poznanych. Tak samo dzieje się z projektowaniem nowatorskich materiałów funkcjonalnych, gdzie konieczne jest dokładne poznanie poszczególnych etapów syntezy i to na poziomie molekularnym w funkcji czasu. W końcu, każdy półprodukt, nawet nietrwały, może mieć znaczenie dla pomyślnego przebiegu reakcji.

W wielu przypadkach wykorzystanie oddziaływania fal elektromagnetycznych z materią podczas danego etapu reakcji jest pomocne, ale może być niewystarczające. W poszukiwaniu idealnego rozwiązania pomocne jest wykorzystanie magnetycznej natury jądra atomu. Dzięki tworzeniu określonego pola magnetycznego przez elektrony krążące wokół jądra w zewnętrznym polu magnetycznym można określić skład chemiczny, a nawet spojrzeć w głąb mechanizmów procesów chemicznych.

Ponieważ pole magnetyczne jądra zależy od charakteru chemicznego związku, takiego jak konfiguracja elektronowa, struktura molekularna, a nawet interakcje międzycząsteczkowe, skład chemiczny próbek można badać za pomocą techniki magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Jest to jedna z najbardziej uniwersalnych i zarazem dokładnych technik umożliwiającą identyfikację związków i to na poziomie molekularnym.

Niedawno naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, kierowani przez dr. Mateusza Urbańczyka, zaproponowali ulepszoną metodę NMR dedykowaną szczegółowym badaniom skomplikowanych procesów chemicznych. Nowe rozwiązanie zapewniają wysoką rozdzielczość i analizę sygnałów w czasie rzeczywistym. Naukowcy zaproponowali połączenie dwóch czasowo-rozdzielczych metod NMR, umożliwiających jednocześnie pomiar współczynnika dyfuzji poszczególnych substancji chemicznych i monitorowanie tworzenia produktów reakcji. Pomiary te opierają się na zestawieniu wyników średniej masy danych substancji chemicznych biorących udział w danym procesie oraz sygnałów podzielonych w porcje o określonej wielkości. Dzięki temu nawet złożone procesy, takie jak polimeryzacja, fotopolimeryzacja lub kompleksowanie mogą być szczegółowo zbadane i rozłożone na czynniki pierwsze, z ujawnieniem nawet nietrwałych półproduktów reakcji.

„W naszej pracy nową metodę wykorzystano do zbadania reakcji fotopolimeryzacji układów opartych na bis-antracenie. Taki układ jest bardzo interesujący do obserwacji tworzenia coraz bardziej złożonych struktur podczas polimeryzacji. To z kolei może być pomocne przy projektowaniu różnych fotofunkcjonalnych materiałów” – mówi dr Urbańczyk

Aby pokazać potencjał zaproponowanej metody, badacze poddali analizie poszczególne etapy fotopolimeryzacji aromatycznej pochodnej bis-antracenu - N,N-bis(antracen-9-ylmetylo)butano-1,4-diaminy (H2banthbn). W związku

eprasa.pl 5e134c6360

z tym, że fotopolimeryzacja zależy od warunków doświadczalnych podczas prowadzenia reakcji, może ona podlegać różnym szlakom dla poszczególnych cząsteczek. Różne warianty przebiegu procesu powodują ogromną złożoność reakcji, a ta jest ogromnym wyzwaniem dla badaczy.

„Dopiero połączenie obu czasowo-rozdzielczych metod pozwala nam zrozumieć proces fotopolimeryzacji H2banthbn. Stosując wyłącznie metody dyfuzyjne, mielibyśmy jedynie informacje o uśrednionej masie układu, a uzyskanie danych o poszczególnych n-merach byłoby prawie niemożliwe." – twierdzi dr Urbańczyk.

Gdyby użyć dwóch metod oddzielnie, uzyskany wynik mówiłby tylko o średnim współczynniku dyfuzji. Jednak, podczas fotopolimeryzacji liczba cząsteczek o danej długości zmienia się, co utrudnia określenie mechanizmu procesu. Śledzenie szlaku reakcji poszczególnych cząsteczek podczas polimeryzacji jest trudne i jako wypadkową można jedynie oszacować średnią masę mieszaniny molekuł o różnej wielkości. Dlatego, przy stosowaniu jednej z technik niemożliwe byłoby oszacowanie kinetyki reakcji chemicznej, takiej jak czas trwania konkretnego dimeru, trimeru aż do tworzenia oligomerów lub nawet większych cząsteczek.

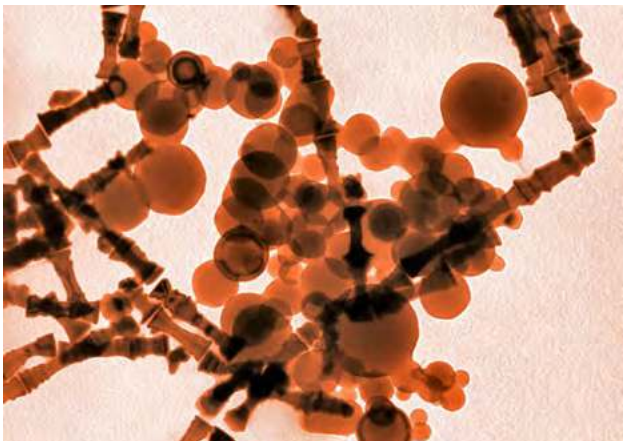
W procesie łączenia tej metody z czasowo-rozdzielczym losowym próbkowaniem, zarejestrowane dane są dzielone na poszczególne zestawy i po kolei badane. Takie rozwiązanie umożliwia szczegółową analizę pojedynczego sygnału w czasie rzeczywistym. Połączenie różnych metod zapewnia korelację między poszczególnymi cechami badanego układu a informacjami, których nie można uzyskać, gdy są stosowane oddzielnie.

Dr Urbańczyk zauważa - *„Przedstawiliśmy nową, kompleksową metodologię dla bardzo złożonego i wymagającego (pod kątem stężenia szerokości sygnału oraz wielkości pola magnetycznego) układu. Jest to uniwersalne narzędzie, które może być stosowane do różnych rodzajów reakcji chemicznych, zwłaszcza reakcji polimeryzacji i fotoreakcji."*

Dzięki metodzie zaproponowanej przez zespół dr. Urbańczyka, zastosowanie obu metod pozwala na lepsze zrozumienie skomplikowanych mechanizmów reakcji chemicznych np. polimeryzacji i fotopolimeryzacji. Co więcej, nowa metoda pozwala na dokładne obserwacje procesów w czasie rzeczywistym dostarczając nowych informacji nawet w bardziej złożonych procesach tj. reakcjach biochemicznych.

Badania przedstawione w artykule zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu OPUS (2021/41/B/ST4/01286). Autorzy badań uzyskali także wsparcie z unijnego programu badawczo-innowacyjnemu Horyzont 2020 w ramach projektu Marii Skłodowskiej-Curie nr 847413 oraz międzynarodowemu dofinansowaniu projektu ufundowanego z programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego „PMW" w latach 2020–2024, umowa nr 5005/H2020-MSCA-COFUND/2019/2.

Syntetyczny jak naturalny



Naukowcy od dawna starali się naśladować właściwości żywych struktur, takich jak skóra i mięśnie, za pomocą materiałów syntetycznych. W żywych organizmach struktury często z łatwością łączą takie atrybuty, jak wytrzymałość i elastyczność. Podczas używania mieszanki różnych materiałów syntetycznych do naśladowania tych atrybutów, materiały często zawodzą, rozpadają się i rozrywają na połączeniach między różnymi materiałami.

Naukowcy z *University of Texas* w Austin postanowili stworzyć plastik podobny do wielu żywych form, które są twarde i sztywne w niektórych miejscach, a miękkie i rozciągliwe w innych. Wykorzystując światło i katalizator do zmiany właściwości, takich jak twardość i elastyczność w cząsteczkach tego samego typu – uzyskali nowy materiał, który jest 10 razy wytrzymalszy niż naturalna guma.

Chemicy użyli do tego monomeru, małej cząsteczki, która wiąże się z innymi podobnymi, tworząc bloki budulcowe dla większych struktur zwanych polimerami, które są podobne do polimeru występującego w najczęściej używanym plastiku. Po przetestowaniu tuzina katalizatorów odkryli taki, który po dodaniu do ich monomeru i wyeksponowaniu światła widzialnego dał w wyniku semikrystaliczny polimer podobny do tych występujących w istniejącym kauczuku syntetycznym. Twardy i sztywniejszy materiał został uformowany w obszarach dotkniętych światłem, podczas gdy obszary nieoświetlone zachowały swoje miękkie, rozciągliwe właściwości.

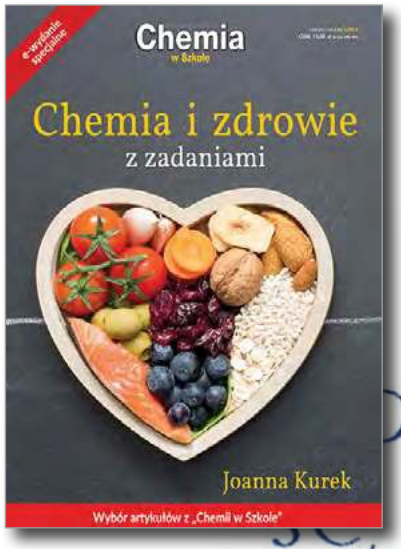
Zespół przewiduje, że materiał może zostać wykorzystany jako elastyczna podstawa do zakotwiczenia elementów elektronicznych w urządzeniach medycznych i w robotyce, gdzie pożądane są mocne i elastyczne materiały, aby poprawić ruch i trwałość.

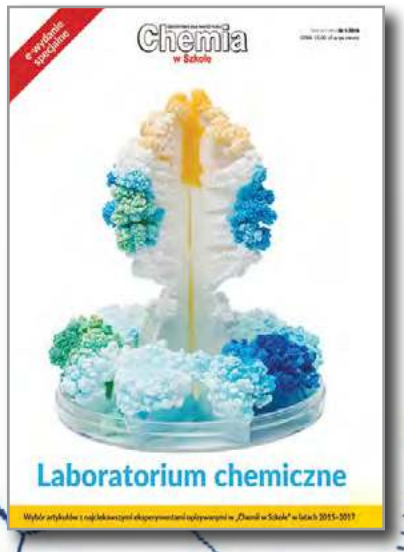
https://www.sciencedaily.com/releases/2022/10/221013145622.htm

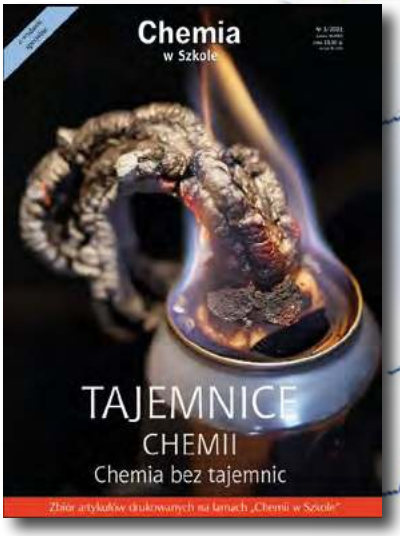
eprasa.pl 5e134c6360

Wydania specjalne

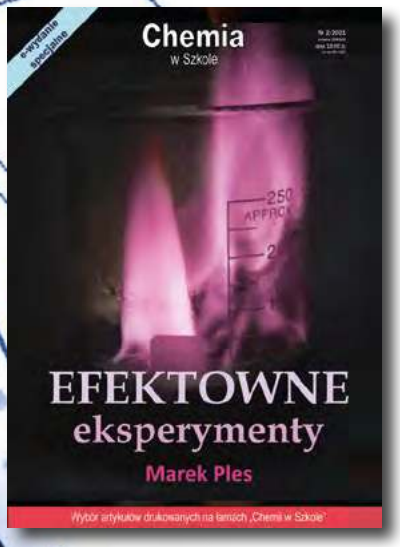
w wersji elektronicznej – pliki PDF

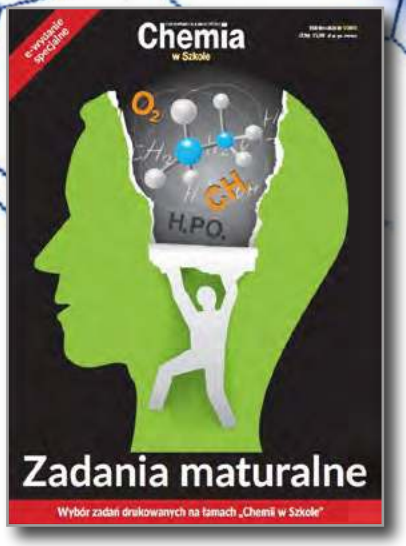






Cena
od 10 zł
za PDF





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

eprasa.pl 5e134c6360

PRENUMERATA 2023

PRZEDŁUŻ LUB ZAMÓW!

- Wersja drukowana lub elektroniczna – pliki PDF
- Prenumerata roczna i półroczna

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

eprasa.pl 5e134c6360