

Zadania  
z 70. Olimpiady

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

# Chemia

## w Szkole

Nr 3/2024

370 (LXVI) indeks 354562

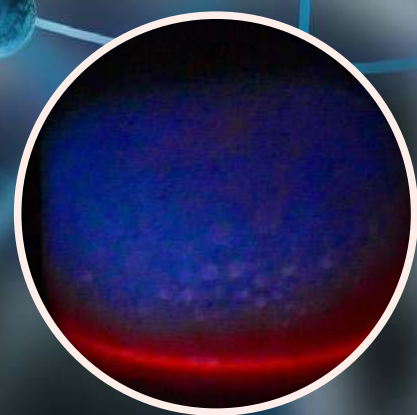
CENA 45,00 zł  
(w tym 8% VAT)

# Alternatywna definicja pierwiastka

AMONIAK I SOLE AMONOWE  
W PRAKTYCE SZKOLNEJ

GAZY I SZYBKOŚĆ REAKCJI  
PRZYKŁAD ZADANIA Z MATURY

FURFURAL  
CHEMICZNY MÓL KSIĄŻKOWY



Dwubarwna  
chemiluminescencja

### RECENZJE

- Wyprawy do świata biochemii
- Śladami Marii Skłodowskiej-Curie we Włoszech



# Rocznik 2023 z rabatem 75%!

Oferta ważna do wyczerpania zapasów



Szczegóły i formularz zamówienia na [www.aspress.com.pl/roczniki/](http://www.aspress.com.pl/roczniki/)

eprasa.pl 60968385f3



## Szanowni Państwo!

10 maja br. na stronie internetowej [www.forumakademickie.pl](http://www.forumakademickie.pl) ukazał się najnowszy ranking zawodów cieszących się największym poważaniem naszego społeczeństwa. Zawód strażaka zajął od lat stabilną, 1. pozycję, profesora uniwersytetu – 6. miejsce – za aptekarzem/farmaceutą, a przed górnikiem. Pozycja szkolnego nauczyciela w tej klasyfikacji ma numer 11, po szewcu, ale przed pracownikiem sprzątającym.

Interesujące może być porównanie naszego *vox populi* z wynikami społecznej analizy oceny zawodu nauczyciela we Francji, Niemczech, Hiszpanii i Portugalii ([www.dziennik.pl](http://www.dziennik.pl), 24 kwietnia br.). Otóż 59% nauczycieli z tych krajów oceniło swoją pracę jako „nieatrakcyjną” lub „bardzo nieatrakcyjną”, a jedynie 5% wybrało odpowiedź, iż jest ona „bardzo atrakcyjna”. 76% respondentów podało, iż zawód nauczyciela nie jest poważaną profesją, a 82% przyznało, że praca w edukacji nie jest ceniona, przy czym 75% uważa wynagrodzenia za niskie...

Wśród innych negatywnych elementów wskazano m.in. niewłaściwe zachowania uczniów, ich zbyt dużą liczbę, trudności w komunikacji z rodzicami oraz – o tak, trzeba było wreszcie jasno to powiedzieć – ukazywanie zawodu nauczyciela i tematu edukacji w negatywnym świetle przez media... Brzmi znajomo, jak to się dziś mawia? Wśród szeregu rekomendowanych działań naprawczych wymieniono m.in. uzyskanie wsparcia polityków dla edukacji, jej promocję w mediach społecznościowych, redukcję biurokracji i oczywiście wzrost płac... Cóż, nic dodać, nic ująć...

Oczekując (realistycznie) na realizację tych mało zaskakujących postulatów, pozostaje nam oddać się lekturze niniejszego numeru naszego czasopisma. W dziale „Metodyka i praktyka szkolna” istotne miejsce zajmuje obszerne opracowanie Pana dr. Mariusza Łukaszeńskiego, opisujące, wraz z autorską interpretacją oraz sugestiami wykorzystania w dydaktyce chemii, nowatorski system klasyfikacji pierwiastków, stworzony przez Prof. dr. hab. Andrzeja W. Górskiego z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Niezawodny w odkrywaniu efektywnych przejawów chemiluminescencji Pan mgr Marek Ples tym razem prezentuje dwubarwny, czerwono-niebieski układ tego typu, wraz z przepisem laboratoryjnym i wyjaśnieniem mechanizmu zjawisk. Z kolei Pan dr inż. Damian Mickiewicz proponuje pogłębioną interpretację jednego z zadań maturalnych, odnoszących się do kinetyki reakcji w fazie gazowej.

Z przyjemnością prezentujemy też pierwszą część cyklu poświęconego amoniakowi i solom amonowym w praktyce szkolnej, pióra Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego. A w dziale „Nauka i technika” proponujemy tym razem opowieść Pani Aleksandry Kani o tym, jaką ważną i ciekawą rolę w zbiorach bibliotecznych pełni... furfural. Numer zamykają zadania teoretyczne z finału 70. Olimpiady Chemicznej.

Życzę Państwu przyjemnej lektury i miłego wakacyjnego wypoczynku!

## Nauka i technika

## 4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Postęp w produkcji sztucznych diamentów • Grafen i tajemnice elektronu • Niepokojące informacje o kwasie oleinowym • Pierwsza fraktalna cząsteczka



## 6 Furfural – chemiczny mól książkowy

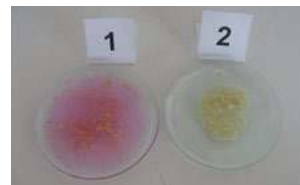
- Aleksandra Kania

## Metodyka i praktyka szkolna

## 8 Amoniak i sole amonowe – część 1 • Iwona

Orlińska, Krzysztof Orliński

Amoniak i jego pochodne (sole amonowe, aminy, aminokwasy, amidy kwasowe) odgrywają bardzo ważną rolę w funkcjonowaniu organizmów żywych i gospodarce człowieka.



## 13 Na marginesie publikacji. Wodorotlenek miedzi(II) – odczynnik Trommera?

- Leonard Nowakowski

## 14 Gazy i szybkość reakcji • Damian Mickiewicz

W tym materiale zapoznasz się z pewnymi zagadnieniami, z którymi zmierzali się maturzyści w 2017 roku.

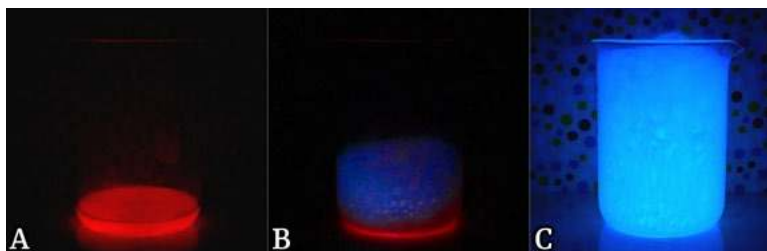
## 18 Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzeja Wincentego Górskiego jako źródło inspiracji dla nowych rozwiązań w szkolnych programach nauczania chemii • Mariusz Łukaszeński

Niniejsze opracowanie ma na celu przybliżenie Czytelnikom potencjału dydaktycznego związanego z chemicznym opisem materii i jej przekształceń w ujęciu przedstawionym w pracach profesora Andrzeja Wincentego Górskiego.

## 30 Czerwono i niebiesko. Dwubarwna chemiluminescencja

- Marek Ples

Jednym z bardzo wielu fascynujących fenomenów chemicznych jest chemiluminescencja, czyli zbiorcze określenie na grupę reakcji, podczas których światło powstaje bez wystąpienia przyczyny termicznej.



## Recenzje

## 34 Śladami Marii Skłodowskiej-Curie we Włoszech • Marcin Górecki,

Agnieszka Stefaniak-Hrycko

## 35 Recenzja książki autorstwa Wojciecha Smulka pod tytułem: „Wyprawy do świata biochemii” • Piotr Piątek

## Olimpiady i konkursy

## 36 70. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap III. Zadania teoretyczne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI  
**Chemia**  
w Szkole

CENA 45,00 zł  
(w tym 9% VAT)

Zdjęcie na okładce:  
Adobe Stock

## Postęp w produkcji sztucznych diamentów

Naturalne diamenty powstały w górnym płaszczu Ziemi, w zawierającej węgiel fazie ciekłej, z rozpuszczonymi w niej minerałami, w temperaturze rzędu tysiąca stopni Celsjusza, pod ciśnieniem rzędu kilku gigapaskali. Jak wiadomo, także dziś stosowana techniczna przemiana grafitu w diament wymaga ekstremalnie wysokiego ciśnienia i temperatury, którą można tylko w pewnym stopniu obniżyć stosując odpowiednie katalizatory.

Inna metoda polega na ich otrzymywaniu z ogrzanej do wysokiej temperatury (np. 850°C) mieszaniny węglowodorów z dużym nadmiarem wodoru, kierowanej na ochłodzone monokrystaliczne podłoże krzemowe Si(100). Na naszych łamach opisywaliśmy otrzymywanie w ten sposób (czyli metodą *Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition*) kryształków diamentu z tequili, co słusznie zostało wyróżnione Nagrodą określaną jako IgNobel w 2009 roku [1].

24 kwietnia b.r. południowokoreańscy badacze opublikowali w prestiżowym czasopiśmie *Nature* [2, 3] opis metody otrzymywania diamentów pod ciśnieniem 1 atm, w temperaturze nadal dość wysokiej (1025°C), ale jednak niższej niż 1600°C, niezbędnej w stosowanej od 1955 roku metodzie ze stopionym siarczkiem żelaza, która ponadto wymagała ciśnienia 6 GPa. Ponadto wzrost kryształów diamentu nie wymagał wcześniejszego wprowadzenia ich krystalicznych zarodków.

W metodzie tej zastosowano łatwy do szybkiego ogrzania lub ochłodzenia reaktor grafitowy, który zawierał odpowiednio dobraną mieszaninę stopionych metali: galu, żelaza, niklu, z dodatkiem krzemu. Źródłem węgla był metan, który w tych warunkach ulegał rozkładowi, a powstający węgiel dyfundował do powierzchniowych warstw ciekłej fazy metalicznej, tworząc roztwór przesycony. W takim układzie spontanicznie rodziły się kryształki diamentu, z których następnie powstawała ich cienka warstwa. Obecność krzemu była prawdopodobnie w tym pro-



cesie kluczowa, podobnie jak to opisano wyżej dla metody CVD. Cienkie warstwy tak otrzymanego diamentu to oczywiście dopiero pierwszy krok w tej nowej metodzie, która będzie teraz polegała na optymalizacji.

- [1] <https://www.chemicalprocessing.com/home/blog/11346076/all-hail-the-inventor-of-tequila-diamonds-and-other-ig-nobel-winners>
- [2] <https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/przelom-w-produkcji-diamentow-syntetycznych-hodowla-trwa-150-minut/65g4qef>
- [3] <https://www.nature.com/articles/s41586-024-07339-7>

## Grafen i tajemnice elektronu

Czym jest elektron? Nie ma na to pytanie jednoznacznej, ścisłej odpowiedzi. Dla fizyka i chemika jest to zwykle cząstka elementarna o masie  $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg i ładunku  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C. Pamiętamy także o przełomowym doświadczeniu Davissona i Germera (1923-1927 r.), które dowiodło, poprzez zaobserwowanie zjawiska dyfrakcji na naturalnej, krystalicznej siatce dyfrakcyjnej, iż elektron przejawia również naturę falową, co stanowi empiryczną podbudowę całej mechaniki kwantowej, opartej na równaniu Schrödingera i koncepcjach jego następców.

Można więc zaryzykować stwierdzenie, iż elektron jest obiektem, który w pewnych eksperymentach ujawnia nam korpuskularną część swojej natury, a w innych – część podlegającą opisowi falowemu.

Kolejny krok w kierunku złożonej natury elektronu ujawniły najnowsze badania przewodnictwa dwuwarstwowego grafenu, przepro-

wadzone przez międzynarodowy zespół naukowców z Uniwersytetu w Getyndze (Niemcy), *Massachusetts Institute of Technology* (USA) i Instytutu Nauki o Materiałach (Japonia). Okazało się bowiem, że nadzwyczaj wysokie przewodnictwo takiej dwuwarstwy grafenowej odpowiada elektronom cechującym się zerową masą, czyli zachowującym się jak fotony! Dzięki temu może nastąpić przełom w produkcji nanotransystorów, działających z prędkością światła i zużywających przy tym minimalne ilości energii, co otworzyłoby drogę do dalszej, trudnej wręcz do wyobrażenia miniaturyzacji urządzeń elektronicznych.

Pamiętajmy jednak, że tranzystor jest elementem elektronicznym zawierającym możliwość sterowania płynącym przez niego prądem. Ten problem został także rozwiązany przez przyłożenie pola elektrycznego skierowanego prostopadle do warstw grafenu, co nadało mu właściwości izolatora, potwierdzając wcześniejsze teoretyczne przewidywania takiego efektu.

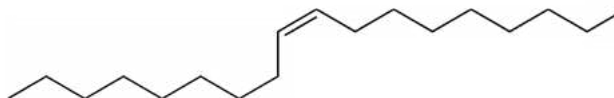
Poważnym ograniczeniem w praktycznym zastosowaniu takiego układu jest jednak konieczność utrzymywania go w bardzo niskiej temperaturze (10 mK), konieczne są więc dalsze badania optymalizacyjne. Ile niespodzianek sprawi nam jeszcze grafen? I czym jest naprawdę elektron, skoro może zachowywać się tak, jakby w pewnych warunkach tracił masę? Nie dziwmy się, że fizycy lubią nazywać elektron kwazicząstką...



- [1] <https://forsal.pl/lifestyle/nauka/artykuly/9494771,naukowcy-przebadali-grafen-to-odkrycie-moze-zrewolucjonizowac-elektro.html>
- [2] <https://www.sciencedaily.com/releases/2024/04/240416115914.htm>
- [3] <https://www.nature.com/articles/s41467-024-47342-0>

## Niepokojące informacje o kwasie oleinowym

Kwas oleinowy, jednonienasycony kwas tłuszczowy typu omega-9, m. in. główny składnik oliwy z oliwek, obecny także w oleju słonecznikowym. postrzegany był dotychczas jako substancja o pozytywnym wpływie na nasze zdrowie. Jest to jeden z istotnych składników tzw. diety śródziemnomorskiej. Wchodzi także w skład suplementów diety, zawierających także kwasy typu omega-3 i omega-6, w starannie dobranej wzajemnej proporcji, od której również zależy efekt terapeutyczny.



Kwas oleinowy. Lic. Wikimedia Commons

Ostatnio jednak naukowcy z Uniwersytetu Harvarda nabrali podejrzeń, że obok ewidentnie pozytywnego prozdrowotnego działania, przede wszystkim na układ krążenia, kwas oleinowy może wykazywać także negatywny wpływ poprzez sprzyjanie przerzutom w rozwoju chorób nowotworowych (metastazie).

W toku badań nad wpływem diety na rozprzestrzenianie się nowotworów odkryto, iż komórki nowotworowe tworzą wokół siebie osłonki zbudowane z cząsteczek kwasu oleinowego zawartego w węzłach chłonnych. Nie oznacza to jednak jeszcze, że dostarczanie kwasu oleinowego z pokarmem ma w tym procesie decydujące znaczenie, bowiem organizm może wytwarzać osłonki komórek nowotworowych z własnych składników tłuszczowych.

W związku z tym obecne badania koncentrują się na roli kwasu oleinowego z pokarmu, aby – w przypadku potwierdzenia jego negatywnego wpływu – starać się od tej strony stworzyć warunki do spowolnienia lub zahamowania przerzutów. W tym celu badane są przypadki



raka piersi u kobiet, którym pobierane są próbki z węzłów chłonnych, aby przeanalizować je pod kątem występowania 300 rodzajów tłuszczów i ich metabolitów.

Do tej pory stwierdzono, że sposób w jaki nowotwór używa do swojej ochrony tłuszczów na etapie rozprzestrzeniania się, jest odmienny od mechanizmu ochrony wykorzystywanego przez nowotwór na wczesnym etapie jego powstawania. Istnieje więc możliwość, że z kwasu oleinowego korzystają w rozwoju nie tylko zdrowe, ale i nowotworowe komórki.

[1] <https://www.onet.pl/informacje/kopalniawiedzypl/nowe-odkrycia-w-walce-z-przerzutami-nowotworow/x4le39h,30bc1058>

[2] <https://news.harvard.edu/gazette/story/2024/03/surprising-link-to-an-everyday-food-in-cancer-findings/>

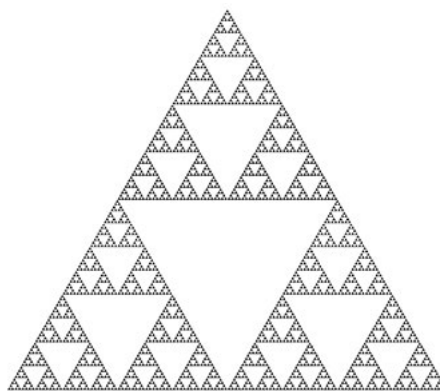
[3] <https://www.hsph.harvard.edu/news/features/olive-oil-cancer-metastasis/>

## Pierwsza fraktalna cząsteczka

Fraktale, które można określić jako obiekty samopodobne, tzn. takie, których części są podobne do całości (choć nie ma ich ścisłej definicji), fascynują matematyków i przyrodników różnych specjalności zarówno pięknem ich różnych kształtów, jak i interpretacją jako obrazów chaosu deterministycznego, czyli chaosu z ukrytym porządkiem. Choć nazwa „fraktal” została wprowadzona przez matematyka Benoit Mandelbrota w latach 70-tych XX wieku, były one konstruowane i analizowane począwszy już od przełomu XIX i XX wieku, m.in. przez F. Hausdorffa, G. Cantora i naszego rodaka, Wacława Sierpińskiego, twórcy trójkątnego lub kwadratowego tzw. dywanu Sierpińskiego [1].

Chociaż fraktalne obiekty obserwuje się w przyrodzie (struktura drzew czy płatków śniegu), dotychczas nie była znana ani jedna cząsteczka związku chemicznego o takiej strukturze. Dopiero 10 kwietnia b.r. międzynarodowy zespół naukowców z Instytutu Maxa Plancka i Uniwersytetu Philippsa w Marburgu (Niemcy) opublikował pracę opisującą fraktalną budowę cząsteczki enzymu – syntazy cytrynianowej, przyjmującej samorzućnie strukturę analogiczną do dywanu Sierpińskiego. Enzym taki wytwarzany jest przez cyjanobakterie *Synechococcus elongatus*.

Autorzy przyznają jednak, że nie potrafią jeszcze rozstrzygnąć problemu, czy przyroda celowo wybrała fraktalną strukturę enzymu nadając mu w ten sposób określone właściwości, czy jest to tylko przypadkowy wybrzyk natury... Tak czy inaczej, jest to kolejna fascynująca zagadka, ilustrująca jedność przyrody...



Trójkątny dywan Sierpińskiego jako obiekt fraktalny. <https://pl.wikipedia.org/wiki/Fraktal> Lic. Wikimedia Commons.

[1] Sierpiński, W. Sur une courbe dont tout point est un point de ramification. *C.R. Acad. Sci. Paris* **160**, 302–305 (1915).

[2] <https://www.onet.pl/informacje/dziennik-naukowy/odkryto-pierwsza-w-przyrodzie-molekule-w-ksztalcie-fraktala-tworzy-trojkat/b686gge,30bc1058>

[3] <https://www.nature.com/articles/s41586-024-07287-2>

# Furfural

## – chemiczny mól książkowy

Aleksandra Kania

### Trochę historii

Furfural – organiczny związek chemiczny z rodziny aldehydów, odkryty w XIX wieku, o ciekawej historii i znaczącej roli m. in. w przemyśle, od dekad fascynuje chemików i... bibliotekarzy. Jego unikatowa struktura molekularna oraz charakterystyczne właściwości sprawiają bowiem, że jest on kluczowym składnikiem w badaniach dotyczących degradacji materiałów papierowych, dostarczając cennych informacji o stanie zachowania starodruków i rękopisów. Niniejsze opracowanie otwiera zatem drzwi do fascynującego świata chemicznej analizy historycznych dokumentów.

Historia furfuralu rozpoczyna się w połowie XIX wieku, kiedy to niemiecki chemik Johann Wolfgang Döbereiner po raz pierwszy zidentyfikował ten związek, eksperymentując z kwasem mrówkowym i pentozami. Jego pionierskie prace zapoczątkowały fascynującą podróż naukową, która ujawniła wielowymiarowy charakter furfuralu. W 1845 roku inny niemiecki chemik, Carl Wilhelm Scheele, zastrzegł z odkrycia furfuralu jako produktu degradacji kwasu mrówkowego, co stanowiło przełom w zrozumieniu procesów degradacji organicznej biomasy.

W XX wieku, wraz z rozwojem technologii i metod badawczych, naukowcy zaczęli bardziej dogłębnie badać ten związek, odkrywając jego znaczenie w przemyśle i potencjalne zastosowania, w tym do produkcji biopaliw. W przemyśle furfural jest ceniony jako prekursor do syntetyzowania różnych specjalistycznych substancji, w tym – kwasu furfurylowego, furanu i różnych żywic. Ponadto, furfural jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik w rafinacji olejów i jako dodatek do paliw.

### Budowa cząsteczki i właściwości furfuralu

Z chemicznego punktu widzenia furfural jest aldehydem furanowym – organicznym związkiem chemicznym pochodzącym z szerokiej klasy heterocyklicznych związków aromatycznych. Jego molekula składa się z pięcioczołono-

wego pierścienia furanowego, połączonego z grupą aldehydową (Rys. 1). Nazwa tego związku wywodzi się od łacińskiej nazwy otrębów (*furfur*), z których jest otrzymywany.



Rys. 1. Wzór strukturalny furfuralu. Lic. Wikimedia Commons

Grupa aldehydowa, zawierająca atom węgla związany z atomem wodoru i atomem tlenu w konfiguracji podwójnego wiązania, nadaje furfuralowi zdolność do uczestniczenia w szeregu reakcji chemicznych, w tym w reakcjach kondensacji i polimeryzacji. Z kolei pierścień nadaje furfuralowi stabilność termiczną i zdolność do tworzenia związków kompleksowych z jonami wielu metali. Od strony właściwości fizycznych furfural jest bezbarwną lub słomkowo-żółtą cieczą o charakterystycznym, migdałowym zapachu. Jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak etanol i eter, ale jego rozpuszczalność w wodzie jest ograniczona. Furfural wykazuje wysoką temperaturę wrzenia, co jest wynikiem jego stabilnej struktury pierścieniowej i silnych oddziaływań międzycząsteczkowych.

### Furfural w bibliotece

W bibliotekach na całym świecie przechowywane są bezcenne zbiory, które są świadkami historii i kultury. Zachowanie tych materiałów dla przyszłych pokoleń jest

**Zapachy  
Książki**

furfural i 5-metylo-furfural – woń migdałów,  
apinen, kamfen, izoborneol – kamforowy,  
alkohol benzylový – owocowy,  
wanilina – waniliowy.

kluczowym zadaniem bibliotekarzy i konserwatorów. Jednym z głównych wyzwań jest identyfikacja wczesnych etapów degradacji papieru, co pozwala na podjęcie odpowiednich działań konserwacyjnych. Tutaj właśnie furfural odgrywa kluczową rolę jako produkt uboczny procesu starzenia się papieru, powstający w wyniku reakcji chemicznych zachodzących w celulozie i innych jego składnikach. Poziom furfuralu może więc być bezpośrednio powiązany z zaawansowaniem procesu degradacji, co czyni ten związek cennym biomarkerem w ocenie kondycji papieru.

Ponadto, obecność furfuralu i innych związków chemicznych pozwala nam zrozumieć pochodzenie charakterystycznego zapachu „starej książki”.

## Innowacyjne metody poboru próbek lotnych Związków Organicznych (LZO) z papieru

Z punktu widzenia analityki chemicznej, identyfikacja i kwantyfikacja lotnych związków organicznych (LZO) emitowanych z papieru stanowi istotne wyzwanie ze względu na ich właśnie lotny charakter. Z pomocą przychodzi metoda chromatografii gazowej oraz różne sposoby poboru próbek.

### Metody poboru próbek

**Klasyczna metoda mikrostrzykawki gazowej** jest jedną z podstawowych technik, polegającą na zassaniu określonej objętości powietrza z przestrzeni między kartkami do mikrostrzykawki, a następnie poddaniu analizie w chromatografii gazowej. Ta metoda wymaga jednak stosunkowo wysokich stężeń LZO, aby była efektywna.

**Pobór próbki do rurki sorpcyjnej** stanowi kolejną technikę, w której związki są adsorbowane na sorbencie umieszczonym w rurce. Ta metoda pozwala na analizę nawet śladowych ilości LZO dzięki możliwości aktywnego lub pasywnego poboru próbek. Sorbenty, takie jak Tenax TA i Carboxen B są często stosowane z powodu ich skuteczności w badaniach adsorpcji związków organicznych. Warto podkreślić, że zastosowanie rurek sorpcyjnych w badaniach stanowiło przełom, umożliwiając zwiększenie czułości oznaczeń.

**Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME)** to innowacyjna metoda, w której próbka jest adsorbowana na końcu igły pokrytej sorbentem. Po pobraniu próbki związki są desorbowane termicznie w chromatografii gazowej. Metoda ta jest szczególnie ceniona za swoją efektywność w pasywnym pobieraniu próbek i minimalizację potrzeby stosowania rozpuszczalników.

Kluczową rolę w analizie pobranych na w/w sposoby próbek LZO odgrywa **chromatografia gazowa**, zwłaszcza połączona ze **spektrometrem mas**. Ta kombinacja pozwala na dokładną identyfikację i kwantyfikację związków bez konieczności posiadania substancji wzorcowych, co znacznie upraszcza proces analizy.

Dzięki ciągłemu rozwojowi technik poboru próbek i analizy, możliwe staje się coraz dokładniejsze zrozumienie składu chemicznego papieru i wpływu emitowanych z niego substancji na środowisko i zdrowie człowieka.

Przykładowa porównawcza analiza chromatograficzna współczesnego, „modelowego” papieru i „historycznego” dostarczyła następujących wyników:

- Nieobecność waniliny, składnika pochodzącego z rozpadu ligniny, w próbkach papieru modelowego, zarówno tych nienaruszonych, jak i poddanych starzeniu. Z kolei w papierze historycznym, który przeszedł naturalny proces degradacji, wanilina została zidentyfikowana (czas retencji 33,2 minuty) w jej względnej ilości, wyrażonej jako procent powierzchni pod pikami chromatograficznymi, osiągając 0,50%.
- Obecność furfuralu, w różnorodnych proporcjach, stwierdzono we wszystkich testowanych próbkach, gdzie jego względne stężenie ustalono w analogiczny sposób:
  - dla papieru modelowego bez procesu starzenia, pobranego z przestrzeni między kartkami – 0,26%,
  - dla papieru historycznego, poddanego naturalnemu starzeniu – 2,33%,
  - dla papieru modelowego, sztucznie postarzanego – 6,90%.

W konkluzji furfural objawia się jako cenny sojusznik w ochronie dziedzictwa bibliotecznego. Dzięki jego zdolności do służenia jako biomarker degradacji papieru biblioteki mają do dyspozycji narzędzie, które pozwala na wczesne wykrywanie i zapobieganie nieodwracalnym uszkodzeniom, gwarantując przetrwanie historycznych dokumentów dla przyszłych pokoleń. W ten sposób nauka i technologia mogą wspierać misję ochrony dziedzictwa kulturowego.

Aleksandra Kania

Zespół Szkolno-Przedszkolny  
Połchowo

### Literatura:

- [1] Łojewski, T. Sawoszczuk, Czym pachnie papier?, *Przegląd Papierniczy* 64 (2008) 319-322.
- [2] Kawamoto H., Saito S., Hatanaka W.: „Catalytic pyrolysis of cellulose in sul- folane with some acidic catalysts”, *J. Wood Sci.* 53, 127-133 (2007).
- [3] Liu, Q., Lv C., Yang Y., He F., Ling L.: „Study on the pyrolysis of wood- derived rayon fiber by thermogravimetry- mass spectrometry”, *J. Molecular Structure* 733, 193-202 (2005).

## Wodór dzięki wiórom metali

Naukowcy znaleźli sposób na przekształcenie odpadów metalowych w wysoce wydajny katalizator umożliwiający wytwarzanie wodoru z wody. Odkrycie to może sprawić, że produkcja wodoru będzie bardziej zrównoważona.

Zespół naukowców ze Szkoły Chemii i Wydziału Inżynierii Uniwersytetu w Nottingham odkrył, że powierzchnia wiórów, produktu ubocz-

negu przemysłu obróbki metali, jest teksturowana drobnymi schodkami i rowkami na poziomie nanoskali. Tekstury te mogą zakotwiczyć atomy platyny lub kobaltu, prowadząc do powstania wydajnego elektrokatalizatora, który może rozszczepiać wodę na wodór i tlen. Wyniki badań opublikowano w czasopiśmie *Journal of Material Chemistry* Królewskiego Towarzystwa Chemii (*Royal Society of Chemistry*).

# Amoniak i sole amonowe w praktyce szkolnej

## – część 1

Iwona Orlińska  
Krzysztof Orliński

**A**moniak i jego pochodne (sole amonowe, aminy, aminokwasy, amidy kwasowe) odgrywają bardzo ważną rolę w funkcjonowaniu organizmów żywych i gospodarce człowieka. Stąd też są one obowiązkowymi elementami podstawy programowej z chemii na wszystkich etapach i poziomach kształcenia. Niniejszy artykuł prezentuje zagadnienia związane z amoniakiem i solami amonowymi w praktyce szkolnej ilustrowane propozycjami doświadczeń.

Przedstawimy także ciekawsze zastosowania i treści historyczne związane z tematem artykułu, które – co wiemy z własnej pracy – są bardzo interesujące dla uczniów, zwłaszcza w klasach realizujących jedynie zakres podstawowy przedmiotu. Pierwszą z trzech części artykułu poświęcimy przede wszystkim wykrywaniu amoniaku w różnych substancjach.

Ze względu na to, że niektóre z przedstawionych doświadczeń mogą być wykonane samodzielnie przez uczniów (także w domu), artykuł musimy rozpocząć od przypomnienia zasad BHP posługiwania się amoniakiem i jego związkami tak, aby eksperymentowanie było bezpieczne i przyniosło zadowolenie, a nie zagrożenia. Do wykrycia amoniaku zwykle wystarczy jego zapach, należy więc odpowiedzieć na pytanie: ...

### ...jak wacha chemik?

Ostrożnie. Wśród Czytelników nie znajdzie się pewnie wiele osób, którym „świeczki w oczach” nie stanęły,

gdy zbyt łapczywie zaciągnęli się amoniakiem. Co prawda bardzo dobrze odblokowuje zapchany nos, a w XIX-wiecznych powieściach pomagał cucić omdlałe niewiasty i bladoliczych kawalerów, ale mimo to wrażenie nie należy do przyjemnych.

Aby uniknąć przykrych i zniechęcających do chemii sytuacji (np. zachłyśnięcia, skurczu oskrzeli), nie wolno pochylać się nad naczyniem, z którego wydziela się gaz lub opary. Zapach kierujemy ku sobie wachlującym ruchem dłoni. Nie zaczerpujemy także powietrza „pełną piersią”, lecz pozwalamy, aby woń związku sama dotarła do nosa.



Rys. 1 Piktogramy umieszczane na opakowaniu wody amoniakalnej (substancja toksyczna, żrąca i szkodliwa dla środowiska naturalnego). Lic. Domena publiczna.



Fot. 1. Butla ciśnieniowa z amoniakiem. Licencja Wikimedia Commons

Nie ukrywamy, że powyższe uwagi oparte są na naszych osobistych doświadczeniach w pracy chemika.

Organ powonienia człowieka to czuły detektor wielu substancji i szkoda byłoby rezygnować z jego usług w laboratorium, ale – jak w przypadku każdego narzędzia – należy wiedzieć, jak się nim posługiwać. Amoniak działa drażniąco na nasze drogi oddechowe, nie zapominajmy więc o dobrej wentylacji pomieszczenia, w którym wykonujemy eksperymenty, a jeżeli w pracowni znajduje się sprawny wyciąg – skorzystajmy z niego. Wiedza ta przyda się każdemu, w naszych domach spotykamy przecież środki czystości zawierające chlor i amoniak, które to gazy mogą się wydzielać podczas stosowania tych preparatów.

Amoniak najczęściej używamy w postaci wodnego roztworu, czyli **wody amoniakalnej** (handlowy odczynnik ma stężenie wynoszące około 25%). Piktogramy znajdujące się na opakowaniu informują nas, że jest to substancja toksyczna, działa niszcząco na skórę i przedmioty, a także stwarza zagrożenie dla środowiska. Podczas pracy należy więc chronić dłonie gumowymi (silikonowymi) rękawicami, a wzrok okularami ochronnymi (lub nawet przyłbicą osłaniającą całą twarz).

Zalecenia te stosujemy również używając innych, agresywnie działających chemikaliów. Skórę przypadkowo polaną wodą amoniakalną zmywamy strumieniem bieżącej wody i polewamy rozcieńczonym octem. O ochronie dłoni i oczu nie zapominajmy również korzystając z domowych środków czystości.



Fot. 2. Płyn do mycia szyb zawierający amoniak

## Wykrywanie amoniaku w związkach chemicznych ...

Eksperymenty rozpoczniemy od wykrywania obecności amoniaku w różnych substancjach. Szkolne metody to identyfikacja na podstawie zapachu (stąd poprzedni rozdział) i obserwacja zmiany barwy papierka wskaźnikowego. Pokaz handlowego roztworu amoniaku pozwoli poznać jego woń oraz barwienie się umieszczonego nad roztworem i zwilżonego wodą papierka uniwersalnego lub czerwonego papierka lakmusowego (specjalnie przygotowanego do wykrywania alkaliów). Jako uzupełnienie pokazu przeprowadzamy doświadczenia 1 i 2.

### Doświadczenie 1. Identyfikacja amoniaku w rozcieńczonym roztworze wodnym.

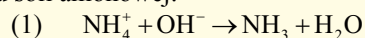
Sporządzamy rozcieńczony, maksymalnie 5 % roztwór amoniaku w wodzie (handlowy roztwór należy rozcieńczyć w proporcji wynoszącej co najmniej 1:4). Woń związku nad roztworem nie jest wyraźna. Do roztworu znajdującego się w probówce dodajemy pastylkę wodorotlenku sodu NaOH, a naczynie dodatkowo wstawiamy do zlewki z gorącą wodą lub też lekko ogrzewamy w płomieniu palnika (co przyspieszy wydzielanie gazu). U wylotu probówki umieszczamy zwilżony wodą papierek wskaźnikowy.

Charakterystyczny zapach amoniaku jest wyraźnie wyczuwalny, a papierek wskaźnikowy barwi się na niebiesko, sygnalizując pojawienie się odczynu zasadowego. Obserwacje te są wystarczające do potwierdzenia obecności  $\text{NH}_3$ . Dodatek mocnej zasady spowodował wyparcie amoniaku z roztworu (jako zasady słabszej), który z kolei rozpuszczając się w wodzie zwilżającej papierek wskaźnikowy z wytworzeniem odczynu zasadowego, wywołał zmianę jego barwy.

### Doświadczenie 2. Wykrywanie amoniaku jako produktu rozkładu soli amonowych. [1]

Sporządzamy kilkuprocentowy roztwór chlorku amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lub innej soli amonowej. Do probówki z roztworem dodajemy pastylkę wodorotlenku sodu, naczynie wstawiamy do zlewki z gorącą wodą lub ogrzewamy palnikiem, a u jego wylotu umieszczamy zwilżony wodą papierek wskaźnikowy.

Obserwacje są identyczne jak w doświadczeniu 1 i sygnalizują pojawienie się gazowego amoniaku jako produktu rozkładu soli amonowej:



W tym przypadku również dochodzi do wyparcia słabszej zasady (cząsteczki  $\text{NH}_3$ ) przez silniejszą (jon  $\text{OH}^-$ ), podobnie do znanego uczniom wypierania kwasów słabszych z ich soli przez silniejsze (np.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  z węglanu sodu pod wpływem kwasu solnego, nietrwały kwas węglowy ulega rozkładowi na wodę i dwutlenek węgla). Gazowy amoniak rozpuszcza się w wodzie zwilżającej papierek wskaźnikowy i częściowo z nią reaguje według „odwrotnego” równania (1), a tworzące się jony  $\text{OH}^-$  zmieniają odczyn na zasadowy.

Powstający amoniak można wykryć również innymi metodami, ale stanowczo odradzamy ich prezentację w szkole. Są to czernienie papierka zwilżonego roztworem azotanu(V) rtęci(I)  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  oraz zmiana barwy odczynnika Nesslera (zasadowy roztwór tetrajodortęcianu(II) potasu  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ). Zwłaszcza druga z metod jest bardzo czuła i służy do wykrywania nawet minimalnych ilości amoniaku zanieczyszczających wodę pitną [1]. Lepiej jednak, aby uczniowie poznali je ewentualnie dopiero na studiach – bezpieczeństwo na zajęciach jest priorytetem, a w szkole w zupełności wystarczy nos i papierek wskaźnikowy. Sposoby identyfikacji jonu amonowego podamy w ostatniej części artykułu.

Uczniowie mogą za to spróbować samodzielnie wykryć obecność amoniaku w substancjach dostępnych w domu, np. płynie do mycia szyb z amoniakiem czy też farbie do włosów zawierającej ten związek (zasadowy odczyn nadany przez amoniak rozchyła łuski włosa, ułatwiając wniknięcie barwnika). Jako mocnej zasady proponujemy użycie granulek preparatu typu „kret” stosowanego do udrażniania rur kanalizacyjnych, który jest prawie czystym wodorotlenkiem sodu.

Solą amonową dostępną w kuchni jest „amoniak do wypieków” zawierający wodorowęglan amonu  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Związek ten również ulega rozkładowi pod wpływem mocnej zasady, podobnie do chlorku amonu. Oczywiście samodzielne próby musi poprzedzić pokaz wykonany w szkole oraz instruktaż dotyczący zachowania zasad BHP. Jeżeli jednak nie pokładamy zaufania w zachowaniu rozważań przez naszych uczniów, doświadczenia z powyższymi substancjami przeprowadźmy w pracowni, co pozwoli pokazać związki chemii z życiem codziennym.



**Fot. 3.** Doświadczenia 1 i 2. Barwa papierka wskaźnikowego dowodzi, że wydzielany gaz to amoniak.

### ...i jako produktu rozkładu substancji organicznych.

Amoniak jest często spotykaną molekułą w przestrzeni kosmicznej, gaz ten był też znaczącym składnikiem pierwotnej atmosfery Ziemi, zanim organizmy fotosyntezujące jej nie przekształciły (współcześnie obecne w powietrzu ślady amoniaku są wynikiem rozkładu materii organicznej). Organizmy żywe wykorzystały dostępne w środowisku organiczne związki azotu i użyły ich do budowy swoich komórek. Jednym z końcowych produktów rozkładu jest amoniak, czego dowiodą doświadczenia 3 i 4 (zwłaszcza pierwsze z nich polecane jest do samodzielnego wykonania przez uczniów).

#### Doświadczenie 3. Wykrywanie amoniaku w produktach rozkładu materii organicznej.

Do małego słoika wkładamy niewielką ilość mięsa lub twarogu, dodatkowo w celu przyspieszenia rozkładu powierzchnię próbki posypujemy wodorotlenkiem sodu (w domu można użyć wspomnianego wyżej preparatu do udrażniania rur zawierającego ten związek). Do zakrętki mocujemy zwilżony wodą papierek uniwersalny tak, aby nie dotykał próbki. Zakręcamy naczynie i odstawiamy je w ciepłe miejsce. Wkrótce widoczna jest zmiana barwy papierka na niebieską, co sygnalizuje pojawienie się amoniaku w naczyniu.

Po odkręceniu naczynia wyczuwalny jest zapach amoniaku, oprócz innych, zdecydowanie odrażających woni. Pamiętajmy jednak, że wrażenie jest nieprzyjemne dla nas (to ostrzeżenie, że zepsuta żywność może być niebezpieczna dla zdrowia i życia), ale dla padlinożerców woń amoniaku stanowi zaproszenie do uczty. Za wrażenia węchowe odpowiada mózg, można więc wysnuć przypuszczenie, że dla hieny czy sępa zapach amoniaku jest tak kuszący, jak dla nas aromat świeżego pieczywa.



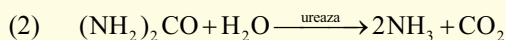
**Fot. 4.** Doświadczenie 3. Amoniak jest jednym z produktów rozkładu materii organicznej.

**Doświadczenie 4. Enzymatyczny rozkład mocznika. [2]**

Przygotowujemy około 10% roztwór mocznika (dostępny w sklepach ogrodniczych jako nawóz) z dodatkiem wskaźnika błękitu bromotymolowego (indykator przyjmuje zabarwienie żółte w środowisku o odczynie kwasowym, zielonożółte w obojętnym i niebieskie w zasadowym). Kilka ziaren soi (dostępna w sklepie spożywczym) rozcieramy na miazgę i mieszamy z kilkoma cm<sup>3</sup> wody.

Na szalki Petriego (ewentualnie duże szkiełka zegarkowe) nalewamy roztwór mocznika ze wskaźnikiem. Do pierwszej próbki dodajemy przygotowaną uprzednio papkę z ziaren, drugą pozostawiamy bez żadnych dodatków, do trzeciej dodajemy papkę, którą wcześniej ogrzaliśmy do wrzenia. Już po krótkim czasie zawartość szalki z dodatkiem świeżej miazgi zmienia barwę z zielonożółtej na niebieską, co sygnalizuje pojawienie się zasadowego odczynu roztworu. Mieszaniny na pozostałych szalkach nawet po kilku godzinach nie wykazują żadnych zmian barwy. Nad pierwszym roztworem daje się wyczuć charakterystyczny zapach amoniaku.

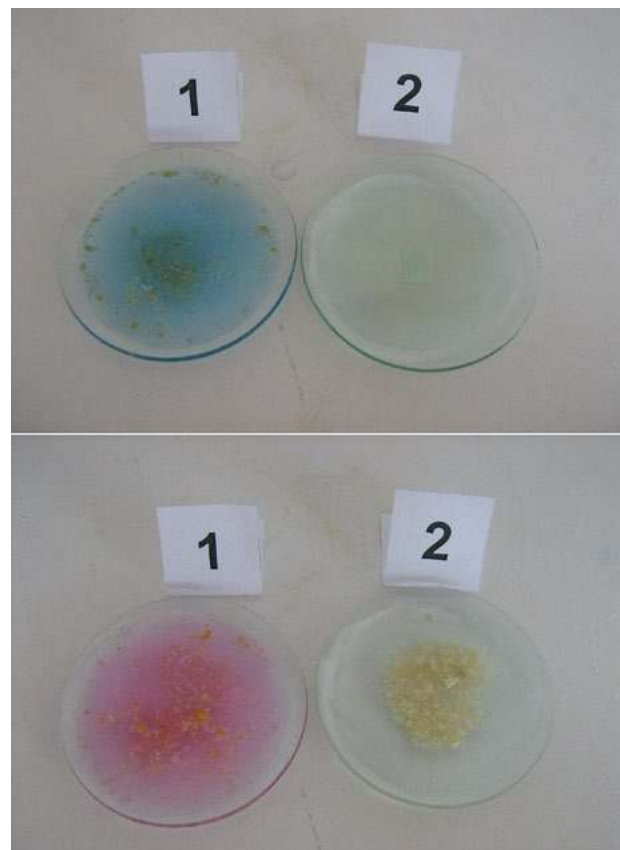
Spośród licznych enzymów komórkowych w wykonanym doświadczeniu działała **ureaza** (łac. *urea* = mocznik):



W wyniku reakcji amoniaku z wodą odczyn roztworu zmienia się na zasadowy, w przypadku dwutlenku węgla zaś – na kwasowy. Jednak amoniaku powstaje dwukrotnie więcej, dodatkowo wykazuje on silniejsze właściwości zasadowe niż dwutlenek węgla kwasowe, stąd też niebieska barwa wskaźnika. Brak oznak reakcji w pozostałych naczyniach to dowód na sprawność działania enzymu, bez którego hydroliza mocznika praktycznie nie zachodzi (druga szalka) i to, że ureaza jest białkiem, które uległo denaturacji w podwyższone temperaturze (trzecia szalka).

Ziarna soi można zastąpić świeżymi pestkami dyni, ale zwróćmy uwagę, że suszone w wysokiej temperaturze pestki albo dostępna w sprzedaży mączka sojowa nie nadają się do eksperymentu, ponieważ enzymy zostały w nich zniszczone. Błękit bromotymolowy może zostać zastąpiony innym wskaźnikiem zmieniającym barwę w środowisku o odczynie zasadowym, np. fenoloftaleiną.

Dodajmy, że wnioski z doświadczenia 4 „wyciągnęły” również bytujące w żołądku i powodujące jego owrzodzenie bakterie *Helicobacter pylori*, które nie czują się zbyt dobrze w zawierającym kwas solny soku żołądkowym o pH ok. 1,5. Amoniak neutralizuje kwasowe środowisko, co jest przyczyną inwazji innych drobnoustrojów (sok żołądkowy stanowi ochronę przed bakteriami dostającymi się wraz z pokarmem). Na rozkładzie mocznika opierają się również szybkie testy potwierdzające zakażenie tymi drobnoustrojami.



Fot. 5. Doświadczenie 4. Górny rząd: hydroliza roztworu mocznika pod wpływem ureazy soi powoduje zmianę barwy błękitu bromotymolowego (1), brak oznak reakcji w naczyniu bez dodatku enzymu (2). Dolny rząd: jak wyżej, roztwór mocznika z dodatkiem fenoloftaleiny (1), brak oznak reakcji w naczyniu, do którego dodano zdenaturowany enzym (2).

**Amoniak w trzech stanach skupienia**

Pod normalnym ciśnieniem i w pokojowej temperaturze amoniak jest gazem bezbarwnym, posiadającym, o czym już się przekonaliśmy w poprzednich doświadczeniach, duszący, drażniący i zdecydowanie nieprzyjemny zapach. Amoniak w wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze, np. w temperaturze 20°C i pod normalnym ciśnieniem jedna objętość wody pochłonie około 700 objętości tego gazu, natomiast w temperaturze 0°C będzie to już ponad 1100 objętości NH<sub>3</sub> [3, 4]. Informacje te potwierdzimy widowskowym doświadczeniem 5. Zanim jednak wykonamy eksperyment, przeprowadźmy dyskusję z uczniami o tym, jak zebrać gazowy amoniak?

Pytanie nie jest trywialne. Stosowane w przypadku wodoru czy tlenu zbieranie gazu w naczyniu wypełnionym wodą nie wchodzi oczywiście w rachubę, ponieważ amoniak się w niej rozpuszcza. Pozostaje zatem zbieranie gazu do otwartego pojemnika. Jak jednak ustawić naczynie: wylotem do góry czy dołu? Decyduje gęstość gazu: mniejsza lub większa niż gęstość powietrza. W przypadku gazów można ją łatwo oszacować: gdy masa cząsteczkowa związku nie przekracza 29 u (średnia ważona masa cząsteczkowa składników powietrza), związek posiada gęstość mniejszą od powietrza. Masa cząsteczkowa amoniaku wynosi 17 u, gaz ten należy zatem zbierać do naczynia odwróconego wylotem do dołu, natomiast przykładowo zbieranie chloru Cl<sub>2</sub> z masą cząsteczkową 71 u (który również dość

dobrze rozpuszcza się w wodzie) wymaga odwrotnego ustawienia pojemnika. Warto, aby uczniowie sami doszli do powyższych wniosków.

### Doświadczenie 5. Rozpuszczanie gazowego amoniaku w wodzie.

Do kolby wlewamy wodę amoniakalną i wrzucamy pastylkę wodorotlenku sodu, umieszczenie naczynia w gorącej wodzie lub jego ogrzewanie palnikiem przyspieszy wydzielanie gazu. Kolbę zamykamy korkiem z przechodzącym przez niego wężem, którego koniec wprowadzamy aż do dna plastikowej butelki. Gdy gromadzący się w butelce amoniak wypchnie z niej powietrze (zwilżony wodą papierek uniwersalny umieszczony u wylotu butelki zabarwi się na niebiesko), wyjmujemy rurkę i zamykamy pojemnik.

Do zlewki wlewamy wodę z dodatkiem fenoloftaleiny. W korku zamykającym butelkę z amoniakiem umieszczamy krótką (koniecznie) rurkę. Koniec rurki zanurzamy w wodzie i obserwujemy efekt – w butelce tryska zabarwiona na malinowo fontanna, aż do wypełnienia całego naczynia. Efekt wywołany jest bardzo dobrą rozpuszczalnością amoniaku w wodzie – ubytek gazu przechodzącego do roztworu wywołuje podciśnienie w butelce, które zasysa kolejne porcje cieczy. Malinowe zabarwienie wskaźnika świadczy zaś o zasadowym odczynie powstającego roztworu.

Eksperyment nie zawsze jednak się udaje, ponieważ woda nie jest zasysana do butelki z powodu obecności powietrza w rurce (ciecz nie może kontaktować się z amoniakiem). W takim przypadku zwykle pomaga wpuszczenie kilku kropli wody do rurki, zatkanie wylotu palcem, odwrócenie butelki tak, aby woda zetknęła się z amoniakiem i ponowne włożenie rurki do wody. W ostateczności można również wlać do butelki z amoniakiem porcję wody z fenoloftaleiną i natychmiast ją zamknąć. Woda szybko pochłania praktycznie cały gaz, a powstająca różnica ciśnień zgina plastikowe naczynie.

Amoniak jest gazem stosunkowo łatwym do skroplenia (temperatura krytyczna wynosi około  $133^{\circ}\text{C}$ ) i zestalenia. Skroplony amoniak jest przezroczystą cieczą wrzącą w temperaturze około  $-33^{\circ}\text{C}$ , a po ochłodzeniu do około  $-78^{\circ}\text{C}$  zestalającą się w postaci białej masy. Gęstości zarówno ciełego, jak i stałego amoniaku są mniejsze od gęstości wody i wynoszą odpowiednio około  $0,7\text{ g/cm}^3$  i  $0,8\text{ g/cm}^3$  [3, 4].

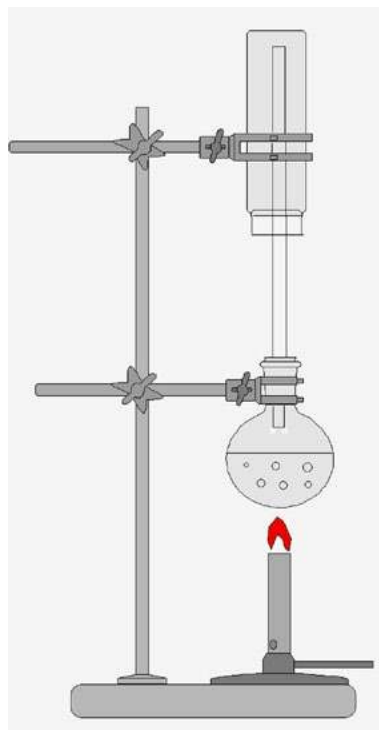
W następnej części artykułu zaprezentujemy m.in. prace, które doprowadziły do wydajnego wiązania azotu atmosferycznego (w czym amoniak odegrał rolę kluczową), a także tragiczne koleje życia chemika, który przyczynił się do pomyślnego ich zakończenia.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich



Rys. 2. Schemat aparatury do napełniania otwartego pojemnika amoniakiem.



Fot. 6. Prostsza wersja doświadczenia 5. Podciśnienie w butelce wywołane pochłonięciem amoniaku przez wodę z dodatkiem fenoloftaleiny powoduje zgniecenie naczynia przez ciśnienie atmosferyczne.

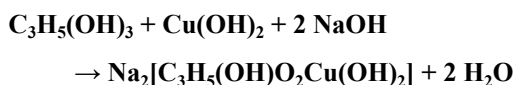
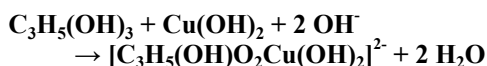
### Literatura

- [1] Szmal Z., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. VI poprawione i uzupełnione, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1998, s. 265-266.
- [2] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1997 s. 97.
- [3] National Institutes of Health (NIH), USA, *Ammonia | NH3 | CID 222 – PubChem*, online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonia>, dostęp: 2024-03-01.
- [4] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, wydanie szóste zaktualizowane i uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, s. 659-661, 669-681.

## Na marginesie publikacji

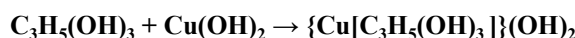
## „Wodorotlenek miedzi(II) – odczynnik Trommerna?”

W czasopiśmie „Chemia w Szkole” nr 3/2023 przedstawiony został ciekawy materiał dotyczący wodorotlenku miedzi i jego reakcji z niektórymi związkami organicznymi z wytworzeniem produktów, w których występują wiązania koordynacyjne. Czytelnikami czasopisma „Chemia w Szkole” są zarówno nauczyciele przedmiotu, jak i uczniowie chcący rozszerzyć swoją wiedzę chemiczną, można więc przypuszczać, że lektura wspomnianego artykułu może zachwiać ich wiadomościami zawartymi w podręcznikach i przekazywanymi uczniom na lekcjach chemii. Reakcją odróżniającą alkohole monohydroksylowe od polihydroksylowych jest działanie zawiesiny wodorotlenku miedzi(II). Alkohole polihydroksylowe posiadające grupy  $-OH$  przy sąsiednich atomach węgla roztwarzają zawiesinę tworząc roztwór o szafirowej barwie. Zdaniem Autora artykułu, jeśli w reakcji bierze udział jedna cząsteczka glicerolu to przebiega ona w myśl równania:

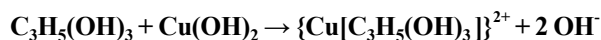


Otrzymany związek kompleksowy charakteryzuje się liczbę koordynacyjną jonu miedzi(II)  $LK=4$ . Zapis tego równania sugeruje, że dwie grupy hydroksylowe tworzące wiązania koordynacyjne z jonem  $Cu^{2+}$  tracą jony wodorowe. Związek kompleksowy z dwiema cząsteczkami glicerolu tworzy już strukturę bardziej rozbudowaną, o liczbie koordynacyjnej  $LK=6$ . Uważny czytelnik prawdopodobnie zastanowi się nad tym, jak wyjaśnić oderwanie dwóch jonów  $H^+$  z jednej cząsteczki glicerolu dla  $LK=4$ , a po jednym z każdej z dwóch cząsteczek glicerolu dla  $LK=6$ .

Lektura artykułu prowadzi też do konkluzji, że za roztworzenie wodorotlenku miedzi w reakcji z glicerolem odpowiada deprotonowanie grup hydroksylowych połączonych z jonem miedzi. Innymi słowy, można przypuszczać, że w ten sposób został wykazany charakter kwasowy glicerolu, a otrzymany jon kompleksowy jest anionem. Dydaktyka chemii [1, 2, 3] prezentuje jednak inną interpretację reakcji tworzenia tego związku kompleksowego:



A w zapisie w formie jonowej:



Na uwagę zasługuje też stwierdzenie zawarte w wymienionym artykule cyt.: „*Tak samo w naszym kompleksie glicerolu z wodorotlenkiem miedzi(II) każdy atom tlenu, który tworzy wiązanie koordynacyjne traci po jednym elektronie...*”. Artykuł nie wyjaśnia obecności drugiego elektronu w tym wiązaniu, a przecież wiązanie koordynacyjne to uwspólnienie pary elektronowej donora z pustym orbitalem atomu/ionu centralnego. Zatem atomy tlenu grup hydroksylowych nie przekazują po jednym elektronie jonowi centralnemu, lecz tworzą z nim wiązanie chemiczne, wykorzystując swoją jedną z dwóch niewiążącą parę elektronową.

mgr Leonard Nowakowski

## Literatura

- [1] Kamil Kaznowski, Chemia, Kompendium maturalne, Zakres rozszerzony, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2022 s. 327
- [2] Małgorzata Jelińska-Kazmierczuk, Elżbieta Megiel, Teraz Matura, Chemia, Vademecum, Nowa Era, Warszawa, 2020 s.376
- [3] Krzysztof M. Pazdro, Anna Rola-Noworyta, Chemia, Repetytorium, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2020 s. 429

## Korozja jako zagrożenie naturalne

24 kwietnia obchodzony był Światowy Dzień Świadomości Korozyjnej. Mimo rozwoju technologii i pojawiania się coraz to nowszych i lepszych metod ochrony przed korozją w dalszym ciągu nie jesteśmy w stanie wyeliminować korozji raz na zawsze. Według obliczeń w ciągu roku w skali globu zniszczeniu przez korozję ulega 25 mln ton stali, a globalny roczny koszt strat z nią związanych szacuje się na 2,2 biliona dolarów, co stanowi ponad 3% światowego PKB. W Polsce straty z powodu korozji szacuje się na 90 mld zł.

Korozja jest przedmiotem badań naukowych od ponad 150 lat. Jest to zjawisko występujące naturalnie, powszechnie definiowane jako pogorszenie stanu materiału (zwykle metalu) lub jego właściwości w wyniku reakcji z otoczeniem. Podobnie jak inne zagrożenia naturalne, takie jak trzęsienia ziemi lub poważne zaburzenia pogodowe, korozja może powodować nie-

bezpieczne i kosztowne uszkodzenia wszystkiego, od rurociągów, mostów i budynków użyteczności publicznej po pojazdy, systemy wodno-ściekowe, a nawet sprzęt gospodarstwa domowego. Jednakże w przeciwieństwie do katastrof związanych z pogodą istnieją sprawdzone metody zapobiegania korozji i jej kontrolowania, które mogą zmniejszyć lub wyeliminować jej wpływ na bezpieczeństwo publiczne, gospodarkę i środowisko.

Niestety, rządy i przemysł nie zwracają uwagi na korozję, z wyjątkiem obszarów wysokiego ryzyka, takich jak samoloty i rurociągi. Korozja nie jest problemem jednego kraju, nie zna bowiem granic, gdyż kwaśne deszcze i materiały toksyczne uwolnione ze skorodowanego materiału na jednym obszarze zanieczyszczają powietrze i wodę daleko poza granicami jednego kraju.

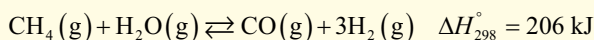
<https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications.html>

# Gazy i szybkość reakcji

Damian Mickiewicz

**W** tym materiale zapoznasz się z pewnymi zagadnieniami, z którymi zmierzali się maturzyści w 2017 roku. Zadanie maturalne wyglądało następująco:

W procesie parowego reformingu metanu (konwersji metanu z parą wodną) w pierwszym etapie gaz ten reaguje z parą wodną w obecności katalizatora niklowego – w temperaturze około 1070 K i pod ciśnieniem około  $3 \cdot 10^4$  hPa – zgodnie z równaniem:



Pomimo że stechiometryczny stosunek molowy substratów reakcji jest równy 1, ten proces prowadzi się przy nadmiarze pary wodnej.

Szybkość opisanej reakcji wzrasta ze wzrostem ciśnienia.

Poniżej zestawiono warunki, w jakich przeprowadza się opisany proces parowego reformingu metanu:

- I. temperatura około 1070 K
- II. ciśnienie około  $3 \cdot 10^4$  hPa
- III. katalizator niklowy
- IV. stosunek molowy  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{CH}_4} > 1$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{CH}_4} > 1$$

**Dokończ poniższe zdania – wpisz numery wszystkich warunków prowadzenia procesu, które wpływają na szybkość i wydajność konwersji metanu.**

1. Warunki sprzyjające dużej szybkości reakcji: .....
2. Warunki sprzyjające dużej wydajności reakcji: .....

A teraz przyjrzyjmy się poprawnym odpowiedziom:

1. Warunki sprzyjające dużej szybkości reakcji: **I, II, III**
2. Warunki sprzyjające dużej wydajności reakcji: **I, IV**

U wielu osób powstaje dylemat, dlaczego w powyższym „w kluczu”, w odniesieniu do warunków sprzyjających dużej szybkości reakcji, w odpowiedzi brakuje stosunku molowego  $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{CH}_4} > 1$ . Przecież wprowadzając więcej wody (pary wodnej), zwiększamy jej stężenie, a więc i szybkość reakcji... Podobne problemy nieraz spotykamy w zbiorach zadań. Dlaczego więc tutaj nie ma tej odpowiedzi? Czy jest to kwestia mitycznego klucza? Warto to wyjaśnić, zwłaszcza w kontekście najbliższej matury, gdyż forma zadań w formule 2023 wnosi pewien element nowości i jest mniej oklepana niż zadania powtarzane w szkole czy w zbiorach zadań.

Rozpatrzmy najpierw taki przypadek, z perspektywy którego wiele osób podchodzi do rozwiązywania tego zadania, bowiem prawdopodobnie tak nauczono nas pod-

chodzić do tego typu problemów. Wprowadzamy nadmiar pary wodnej do układu reakcyjnego – stężenie wody (pary wodnej) rośnie... Jeśli potraktować mieszaninę reakcyjną jako gaz doskonały, to możemy obliczyć stężenie składników mieszaniny reakcyjnej z równania stanu gazu doskonałego.

$$pV = nRT$$

Zarazem wiemy, że stężenie molowe to liczność substancji (liczba moli) podzielona przez objętość.

$$C = \frac{n}{V}$$

Z równania Clapeyrona możemy wyznaczyć liczbę moli  $n$  i podstawić otrzymane wyrażenie do wzoru na stężenie  $C$ , otrzymując:

$$C = \frac{p}{RT}$$

Oczywiście możemy tak postąpić – taki wzór już zresztą na maturze pojawił się w informacji wstępnej do zadania 6 w arkuszu z maja 2021. Ale... możemy po prostu wyznaczyć objętość molową gazów w podanych warunkach. Najpierw obliczymy objętość dla  $n=1$ :

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 1070}{30000} \left[ \frac{\text{mol} \cdot (\text{hPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot \text{K}}{\text{hPa}} = \text{dm}^3 \right]$$

$$V = 2,966 \text{ dm}^3$$

Zatem objętość molowa wynosi  $2,966 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Oczywiście możemy użyć wyprowadzonego wcześniej wzoru na stężenie molowe, ale... skoro znamy już objętość molową, to zwróćmy uwagę na jej wymiar:  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Formalnie dzielimy  $2,966 \text{ dm}^3$  przez 1 mol:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{2,966 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol}} = 2,966 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

A co się stanie, gdy obliczymy odwrotność objętości molowej? Sprawdźmy!

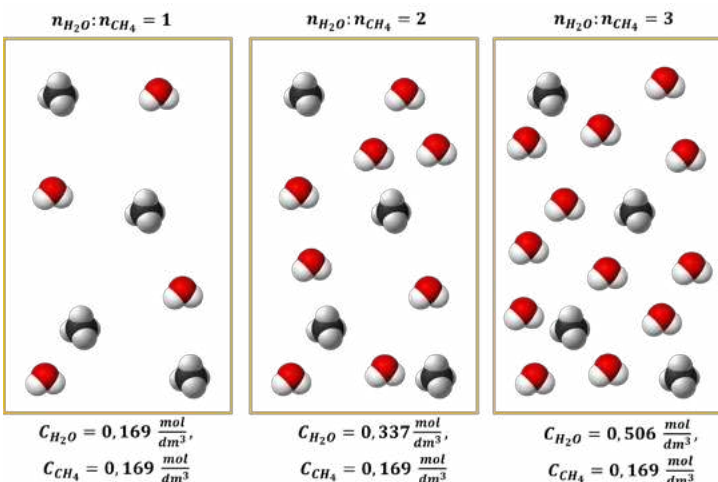
$$\frac{1}{V_m} = \frac{n}{V} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]$$

I otrzymaliśmy stężenie molowe! Tak, stężenie molowe jest odwrotnością objętości molowej.

$$C = \frac{1}{V_m}$$

Ta wiedza może Ci się przydać. Nieważne jednak, czy stężenie obliczymy w taki właśnie sposób, czy tak jak za-

proponowano to w maju 2021 na maturze – ważne, że sumaryczne stężenie gazów w warunkach prowadzenia procesu wynosi  $0,337 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  w stechiometrycznej mieszaninie pary wodnej z metanem. Na każdy gaz przypada połowa, czyli  $0,169 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Gdy będziemy wprowadzać nadmiar pary wodnej, to wzrośnie także jej stężenie.



Zadanie nie podaje równania kinetycznego, ale przyjmijmy, że ma ono postać następującą:

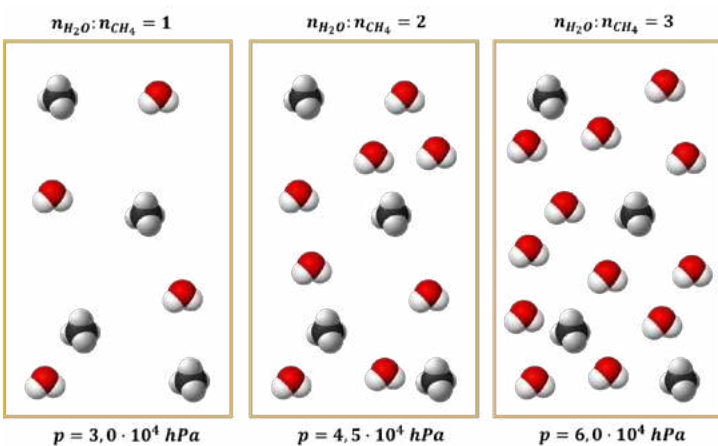
$$v = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{CH}_4}$$

$$v_{\text{pocz (1:1)}} = k \cdot 0,169 \cdot 0,169 = 0,0284k$$

$$v_{\text{pocz (2:1)}} = k \cdot 0,337 \cdot 0,169 = 0,0569k$$

$$v_{\text{pocz (3:1)}} = k \cdot 0,506 \cdot 0,169 = 0,0853k$$

Dla dwukrotnej ilości pary wodnej w stosunku do metanu szybkość początkowa reakcji jest 2 razy wyższa niż przy stochiometrycznym stosunku substratów, a przy trzykrotnej ilości pary wodnej w stosunku do metanu szybkość początkowa reakcji jest 3 razy wyższa niż przy stochiometrycznym stosunku substratów. I rzeczywiście widzimy, że szybkość reakcji rośnie ze wzrostem stosunku molowego pary wodnej do metanu. A w jaki sposób ze zmianą stosunku molowego zmieniło się ciśnienie? Popatrzmy.

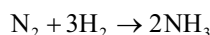


W treści zadania mowa jest o tym, że proces prowadzony jest pod ciśnieniem około  $3 \cdot 10^4 \text{ hPa}$  ( $30\,000 \text{ hPa}$ ). Czy przy stosunku 2:1 i 3:1 możemy powiedzieć, że jest to proces prowadzony pod ciśnieniem, ok.  $3 \cdot 10^4 \text{ hPa}$ ? Nie.

Nie o to chodzi w zadaniu. Byłby to proces pod zmiennym ciśnieniem, bo ciśnienie zależałoby od stosunku molowego substratów. O takim procesie nie możemy powiedzieć, że jest prowadzony pod jakimś ciśnieniem. W zadaniu chodzi o proces prowadzony w takich warunkach, w którym zmiana stosunku molowego substratów nie powoduje zmiany ciśnienia.

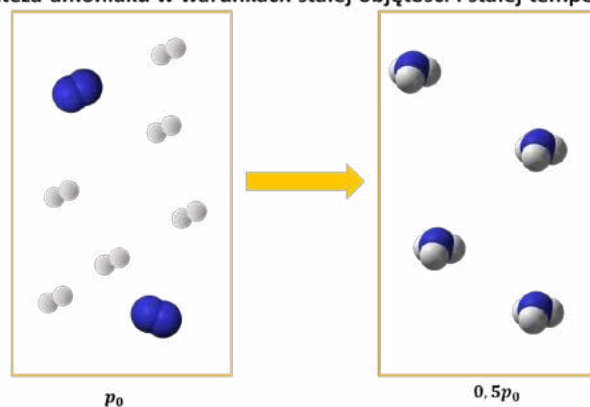
W zadaniu chodzi o procesy, w których objętość mieszaniny może się swobodnie zmieniać w zależności od ilości substratów. Chodzi o proces **izobaryczny**, czyli pod stałym ciśnieniem. W warunkach stałego ciśnienia zmiana ilości cząsteczek powoduje proporcjonalną zmianę objętości układu.

Rozważmy syntezę amoniaku z pierwiastków, którą przedstawia równanie stochiometryczne:



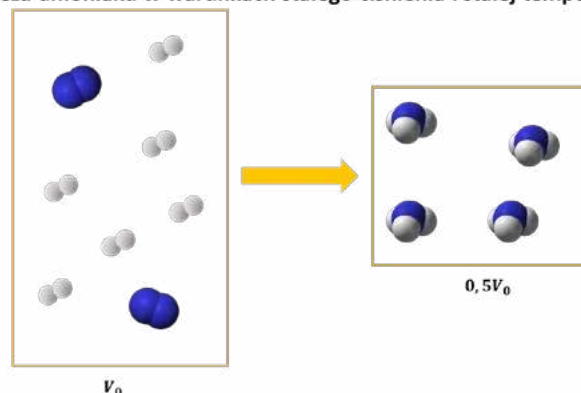
Gdy reakcję tę przeprowadza się w reaktorze o stałej objętości (sztywnych ścianach), to w miarę postępu reakcji w reaktorze spada ciśnienie.

#### Synteza amoniaku w warunkach stałej objętości i stałej temperatury

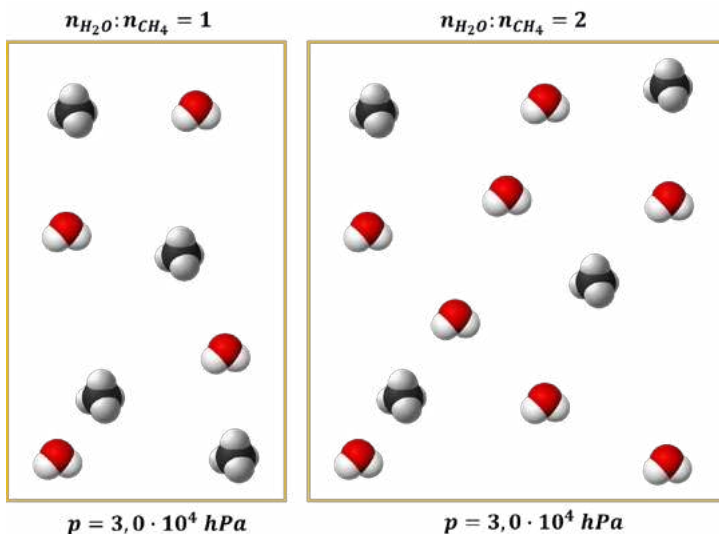


A gdyby wszystkie gazy porównywać w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, to jedna objętość azotu reaguje z 3 objętościami wodoru i tworzy 2 objętości amoniaku. Z 4 objętości substratów powstałyby 2 objętości produktu. Nie bez powodu mówimy, że jest to reakcja ze zmniejszeniem objętości. Ale warunkiem tego jest to, aby była prowadzona pod stałym ciśnieniem.

#### Synteza amoniaku w warunkach stałego ciśnienia i stałej temperatury



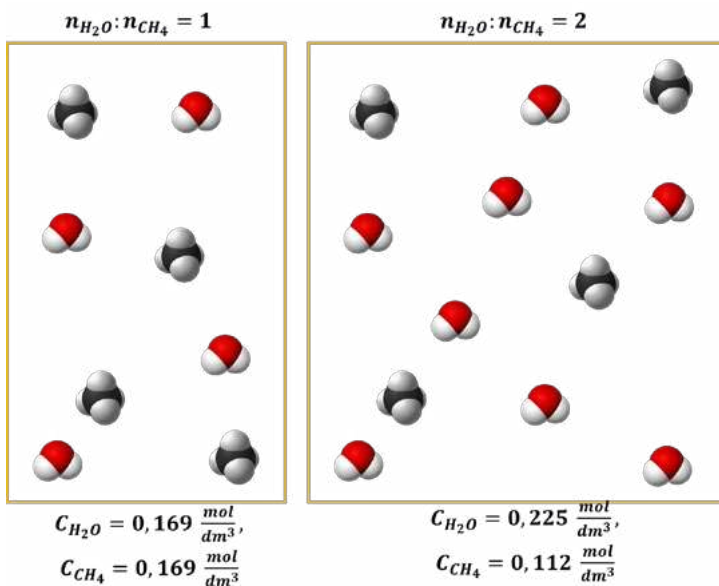
Wróćmy teraz do naszego zadania. Jeśli wprowadzimy dwukrotną ilość pary wodnej w stosunku do metanu, to liczba cząsteczek wzrasta o połowę. Ale objętość mieszaniny wtedy także wzrasta o połowę...



W obu przypadkach proces prowadzimy pod podanym ciśnieniem, ale przy różnym stosunku molowym substratów. I teraz spróbujmy sobie ponownie odpowiedzieć na pytanie: czy zwiększenie stosunku molowego pary wodnej do metanu wpłynęło korzystnie na zwiększenie szybkości reakcji?

Ponownie musimy przyjrzeć się wartościom stężeń. Dla ciśnienia 30 000 hPa sumaryczne stężenie substratów i przed i po zmianie stosunku molowego wynosi tyle samo:  $0,337 \text{ mol/dm}^3$ .

O ile sumaryczne stężenie się nie zmienia, o tyle stężenia poszczególnych substratów już tak.



Podobnie jak w poprzednim przypadku, stężenie pary wodnej wzrosło. Ale za to stężenie metanu spadło. Porównajmy więc szybkości reakcji przed i po.

$$v = k \cdot C_{H_2O} \cdot C_{CH_4}$$

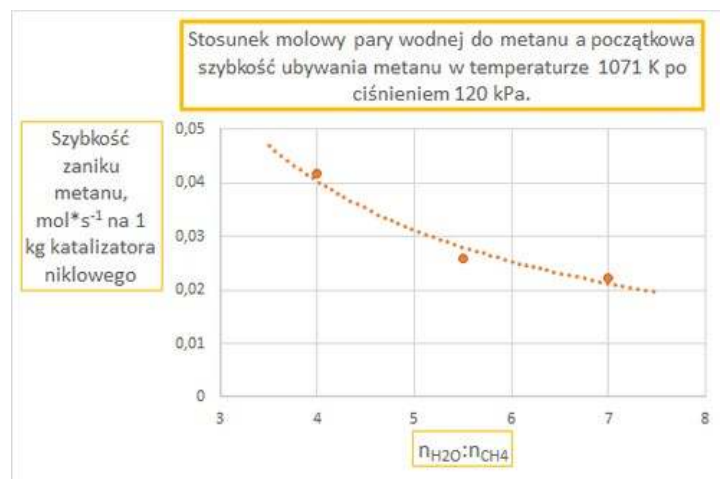
$$v_{pocz (1:1)} = k \cdot 0,169 \cdot 0,169 = 0,0284k$$

$$v_{pocz (2:1)} = k \cdot 0,225 \cdot 0,112 = 0,0253k$$

I tu spotkała nas niespodzianka, bo pomimo tego, że stężenie wody wzrosło, szybkość reakcji zmalała. Sprawdźmy, co się stanie, gdy zmienimy stosunek na 3 : 1.

$$v_{pocz (3:1)} = k \cdot 0,253 \cdot 0,084 = 0,0213k$$

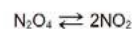
W trzecim przypadku stężenie pary wodnej wzrosło o około połowę w stosunku do stanu wyjściowego, ale stężenie metanu spadło 2 razy. *Suma summarum* wychodzi więc, że szybkość reakcji spada! Przekonujemy się zatem, że wzrost tego stosunku molowego nie jest czynnikiem sprzyjającym dużej szybkości reakcji. Na potwierdzenie swoich słów załączam wykres przedstawiający dane doświadczalne [1] uzyskane w temperaturze 1071 K pod ciśnieniem 120 kPa.



I to nam chyba wystarczy. Sięgając pamięcią wstecz, odnoszę wrażenie, że nigdy nie spotkałem się z jakimkolwiek zadaniem, które analizowałoby ten problem. Jedyńm przypadkiem, gdzie spotkałem się z układem reakcyjnym pod stałym ciśnieniem jest arkusz pokazowy z marca 2022, zadanie 14:

## Zadanie 14. (0–4)

Do reaktora wprowadzono próbkę  $N_2O_4$  o masie równej 4,14 g. W reaktorze utrzymywano stałe ciśnienie równe 1000 hPa i stałą temperaturę 298 K, natomiast zmianę mogła ulegać pojemność. W warunkach prowadzenia eksperymentu ustaliła się równowaga chemiczna opisana równaniem:



Objętość mieszaniny obu tlenków, po ustaleniu się stanu równowagi, była równa  $1,32 \text{ dm}^3$ .

Oblicz stężeniową stałą równowagi  $K_c$  przemiany w opisanych warunkach. Stała gazowa  $R = 83,14 \text{ hPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Przyjmij, że  $NO_2$  i  $N_2O_4$  są gazami doskonałymi.

Zadanie to nie dotyczy jednak szybkości, lecz równowagi reakcji. Tym niemniej, aby je rozwiązać i tak trzeba uwzględnić zmianę objętości układu podczas tej reakcji.

Bogatsi o pewną wiedzę – przeanalizujmy to zadanie. Czy jesteśmy w stanie dojść do prawidłowego wyniku  $K_c = 5,71 \cdot 10^{-4}$ ?

Wyjaśniliśmy sobie, że nadmiar nie zawsze jest korzystny, jeśli chodzi o szybkość reakcji. I czy to już koniec i odpowiedź jest już jasna? Jeszcze nie...

Kiedy chcemy utrzymać dużą szybkość reakcji, to bierzemy pod uwagę te czynniki, których wpływ na nią jest duży. Zastosowanie katalizatora przyspiesza reakcję tysiące razy, czasem nawet miliony razy. Tak samo prowadzenie reakcji w wysokich temperaturach. Gdyby obniżyć temperaturę z 1070 do 1000 K, to reakcja mogłaby zwolnić aż 16 000 razy! Zamiast po 30 sekundach, taką samą wydajność osiągnęlibyśmy dopiero po 6 dniach! W optymistycznym przypadku z 30 sekund robi się 1 h, w pesymistycznym 6 dni.

A jak długo trzeba byłoby czekać, gdyby tę reakcję prowadzić w temperaturach pokojowych? Generalnie wpływ zmiany temperatury jest istotny. Podniesione ciśnienie to także zwiększone stężenie. Gdyby proces prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 1070 K, to oznaczałoby stężenia 30 razy mniejsze – w stechiometrycznej mieszaninie początkowa szybkość reakcji byłaby mniejsza aż 900 razy! - dla założonego równania kinetycznego.

Jeśli teraz popatrzymy na nasze wyniki, jak nadmiar pary wodnej wpłynął na szybkość reakcji pod stałym ciśnieniem, to widzimy, że wpływ nie jest zbyt duży – reakcja przebiega z porównywalną szybkością. Biegne nawet wolniej w obecności nadmiaru pary, ale nadal z porównywalną szybkością. Nie jest to więc czynnik istotny z punktu widzenia kinetyki, czyli szczególnie przydatny, aby szybkość tej reakcji regulować akurat tym stosunkiem. Widzimy nawet, że może być niekorzystny. Na pierwszy rzut oka.

Czy jednak ocena na pierwszy rzut oka jest właściwa? Na pewno się nie pomyliły? No właśnie! W kwestiach

kinetycznych pod względem osiągnięcia dużej szybkości reakcji czynnik ten nie jest brany pod uwagę z wymienionych już wcześniej powodów. Nie oznacza to jednak, że nie wiąże się z tym żadna korzyść, nawet kinetyczna. Widzimy, że szybkość reakcji spadła w obecności nadmiaru pary wodnej. Tyle że jest to szybkość początkowa... A co się stanie, gdy przereaguje połowa metanu? Przyjrzyjmy się temu jeszcze raz...

Tak więc - jaka będzie szybkość reakcji, gdy przereaguje połowa metanu?

$$v = k \cdot C_{H_2O} \cdot C_{CH_4}$$

$$v_{50\% (1:1)} = k \cdot 0,084 \cdot 0,084 = 0,0071k$$

$$v_{50\% (2:1)} = k \cdot 0,225 \cdot 0,112 = 0,0095k$$

$$v_{50\% (3:1)} = k \cdot 0,211 \cdot 0,042 = 0,0089k$$

I tu mała niespodzianka. Nadmiar pary wodnej przynosi niewielki korzystny wpływ – pozwala utrzymać nieco większą szybkość reakcji w jej trakcie. Choć początkowa szybkość reakcji była najmniejsza dla stosunku 3:1, to wcale nie musi się okazać, że najmniejszy stopień prze-reagowania po tym samym czasie osiągniemy właśnie dla takiej proporcji. Jednak i tak we wszystkich przypadkach będą to zbliżone wartości. Tym niemniej, ponownie widzimy, że taką proporcją cudów nie zdziałamy, bowiem co innego jest tu istotne.

Dr inż. Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN  
www.biomist.pl

Artykuł przedrukowany z portalu [www.biomist.pl](http://www.biomist.pl)  
za zgodą Autora

#### Literatura

- [1] K. Hou, R. Hughes: „The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, Chemical Engineering Journal, vol. 82 (2001), s. 311–328.

## Uporządkowane pod naciskiem stopy metali

Naukowcy z Narodowego Centrum Badań Jądrowych przewidują możliwość porządkowania struktury atomów w stopach wieloskładnikowych za pomocą punkowego nacisku na ich powierzchnię. Do tej pory sądzono, że takie uporządkowania mogą tworzyć się jedynie pod wpływem obróbki termicznej. Trwają starania, by wynik numeryczny potwierdzić eksperymentalnie.

W standardowym modelowaniu stopów metali zakłada się, że atomy różnych pierwiastków tworzących stop rozmieszczone są przypadkowo w strukturze krystalicznej. Zarazem występujące krótkozasięgowe obszary uporządkowania w strukturze chemicznej stopów (CSRO – *chemical short-range order*), obejmujące wielkość kilku lub kilkunastu odległości międzyatomowych, mogą być źródłem kluczowych właściwości, takich jak wyjątkowa twardość, wytrzymałość i plastyczność. Wynika to z tego,

że uporządkowane struktury mogą utrudniać lub nawet uniemożliwiać przemieszczanie się defektów w strukturze materiału.

Symulując instrumentalne badanie twardości stopu niklu, kobaltu i chromu (NiCoCr) zespół naukowców z Centrum Doskonałości (CoE) NO-MATEN w NCBJ, odkrył ze zdziwieniem, że atomy niklu w wyniku takiego procesu mogą ustawiać się w struktury uporządkowane chemicznie. Podobne zjawiska obserwowano dotąd jedynie pod wpływem obróbki termicznej, tymczasem symulacje wykazały, że do osiągnięcia efektu wystarczy punktowy nacisk diamentowym ostrzem (węglębniakiem). Jest to na tyle ważny wynik, że artykuł opisujący to osiągnięcie został opublikowany w marcu prestiżowym czasopiśmie *Physical Review Letters*.

<https://www.ncbj.gov.pl/aktualnosci/symulacje-ukazuja-zaskakujace-uporzadkowania-krotkozasięgowe-w-stopach-niklowo>

# Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzeja Wincentego Górskiego

jako źródło inspiracji dla nowych rozwiązań w szkolnych programach nauczania chemii

Foto – Dreamstime

Niniejsze opracowanie ma na celu przybliżenie Czytelnikom potencjału dydaktycznego związanego z chemicznym opisem materii i jej przekształceń w ujęciu przedstawionym w pracach profesora Andrzeja Wincentego Górskiego (1920-2017) [1-8], a także jego współpracowników i uczniów z zespołu naukowego Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, w tym profesorów: Zygmunta Gontarza, Sławomira Podsiadły i Janusza Zachary [8-11].

Mariusz Łukaszewski

**P**rof. Górski, wybitny polski chemik, wprowadził i rozwijał autorskie podejście, w którym centralną rolę pełni pojęcie rdzenia atomowego jako podstawowego obiektu reprezentującego pierwiastek chemiczny, zaś atomy, jony oraz połączenia chemiczne jedno- lub wielopierwiastkowe rozumiane są jako układy rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych. Idea ta stała się podstawą szeregu bardziej szczegółowych koncepcji, rozwijanych przez dziesięciolecia przez prof. Górskiego oraz innych naukowców [1-11]. Wśród wyników tych prac należy wymienić układ okresowy rdzeni atomowych, system klasyfikacji morfologicznej drobin prostych i ich złożonych pochodnych oraz jednolitą klasyfikację kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów.

Dzieło prof. Górskiego posiada znaczenie zarówno teoretyczne, jak też praktyczne i okazało się efektywnym narzędziem w badaniach eksperymentalnym oraz dydaktyce chemii [1-10]. Ten ostatni aspekt dotyczył dotąd głównie nauczania na poziomie akademickim, toteż idee prof. Górskiego pozostają nadal stosunkowo mało znane w gronie osób zajmujących się dydaktyką chemii w szkole podstawowej i ponadpodstawowej. Tymczasem wspomniane

powyżej koncepcje mogą okazać się niezwykle pomocną propozycją przy budowaniu nowoczesnego podejścia do nauczania tego przedmiotu w szkołach. Najważniejsze pojęcia – w tym sam termin „rdzeń atomowy” – uczniowie poznają obowiązkowo w trakcie nauki chemii, co stwarza sprzyjające warunki do włączenia idei prof. Górskiego do dydaktyki szkolnej i uczynienia z niej jednego z filarów zobrazowania logicznej struktury chemii.

Warto podkreślić, iż opis drobin w ujęciu prof. Górskiego jest w pewnych aspektach bliski spojrzeniu funkcjonującemu w metodzie VSEPR, dzięki czemu zarysowuje się ciekawa możliwość połączenia ich w dydaktyce w ramach jednego spójnego systemu. Co więcej, pomimo iż koncepcja prof. Górskiego nie wymaga operowania explicite pojęciem stopnia utlenienia, to posługiwanie się nim nie jest sprzeczne z samą metodą i nie narusza szkolnych konwencji opisu reakcji redoks. Jednocześnie podejście to może okazać się pomocne w interpretacji tych procesów.

Mimo szeregu dostępnych publikacji na temat klasyfikacji morfologicznej [1-10] i dużego znaczenia tej tematyki w chemii, znajomość koncepcji prof. Górskiego, poza chemikami czynnymi zawodowo w strukturach uczelnianych i w ośrodkach naukowo-badawczych, nie jest powszechna. Warto zatem zapoznać się z tym oryginalnym ujęciem, mającym duży potencjał dydaktyczny, niespożytkowany dotąd

wystarczająco w naszym szkolnictwie, a zarazem będący owocem wieloletnich prac chemików polskich. W artykule zaproponowane zostaną ponadto pewne modyfikacje, które mogą stać się podstawą kontynuacji i adaptacji koncepcji prof. Górskiego w dydaktyce szkolnej.

## Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzeja Wincentego Górskiego – jej podstawy teoretyczne i reguły opisu układów chemicznych

Koncepcja prof. Górskiego została zwięźle i przejrzysto scharakteryzowana przez samego autora w krótkiej prezentacji, dostępnej online [12]. Uczony podkreślił, że punktem wyjścia była potrzeba redefinicji pojęcia pierwiastka chemicznego, jaka stała się konieczna w kontekście zgromadzonego na przestrzeni XX wieku ogromu wyników badań różnorodnych struktur chemicznych. Mówiąc o pierwiastkach jako o podstawowych elementach składu chemicznego substancji dotąd odwoływano się de facto do atomów pierwiastków – nieistniejących jednak w związkach chemicznych, w których można wyodrębnić rdzenie atomowe.

Sam rdzeń atomowy nie posiada elektronów walencyjnych, ma ładunek dodatni i stanowi centrum koordynacji w związku chemicznym, gdzie zostaje otoczony przez elektrony walencyjne i ujemnie naładowane ligandy. Jak wykazał prof. Górski, układ okresowy należy współcześnie rozumieć nie jako klasyfikację atomów pierwiastków, lecz rdzeni atomowych. W ten sposób w układ okresowy zostają wpisane nie tylko pierwiastki, ale i ich związki oraz przekształcenia tych wszystkich struktur.

Opis pierwiastków i związków chemicznych opiera się zatem na następującym podejściu:

1) Podstawowym elementem budowy materii w kontekście chemicznym są rdzenie atomowe oraz elektrony walencyjne. Rdzeniem atomowym (inaczej: zrębem atomowym) jest tradycyjnie rozumiany atom bez jego wszystkich elektronów walencyjnych. Stanowi on ten element materii, który nie ulega wewnętrznym przekształceniom w reakcjach chemicznych. Elektroobojętny atom jest więc szczególnym przypadkiem układu rdzeń atomowy-elektrony. Rdzeń obejmuje jądro atomowe i wszystkie elektrony odpowiednich powłok i podpowłok, które nie są zaliczane do elektronów walencyjnych, jest to więc układ o wypadkowym dodatnim ładunku elektrycznym ( $Qr$ ), równym:

$$Qr = Z - N_e$$

gdzie  $Z$  to liczba atomowa,  $N_e$  – liczba elektronów niewalencyjnych.

Na przykład, rdzeń sodu ( $Z=11$ ) to jądro atomowe sodu o ładunku  $+11$ , otoczone kompletem 10 elektronów łączącej pierwszej i drugiej powłoki. W tym przypadku rdzeń sodu, który możemy zapisać symbolicznie<sup>1</sup> jako  $[Na+1]$ ,

jest chemicznie tożsamy z realnie występującym kationem  $Na^+$ . Atom sodu to rdzeń sodu wraz z 1 elektronem walencyjnym – oznaczmy go symbolicznie jako  $[Na+1],(1e^-)$ .

Rdzeń sodu jest obecny we wszystkich chemicznych połączeniach tego pierwiastka (np. sól metaliczny, sole sodu w stanie stałym lub po rozpuszczeniu w roztworach), zaś od charakteru konkretnego połączenia zależy obecność lub brak elektronów w otoczeniu rdzenia sodu. Jeśli z kolei chcielibyśmy opisywać fluor ( $Z=9$ ) i jego związki, to podstawową strukturą będzie w nich rdzeń fluoru o ładunku  $+7$ :  $[F+7]$ , tj. jądro fluoru o ładunku  $+9$ , otoczone kompletem 2 elektronów pierwszej powłoki. Atom fluoru jest układem rdzenia fluoru i 7 elektronów walencyjnych:  $[F+7],(7e^-)$ , zaś jednoujemny anion fluorkowy  $F^-$  to układ rdzenia i 8 elektronów:  $[F+7],(8e^-)$ .

2) Związki chemiczne możemy opisywać formalnie jako większe kombinacje układów rdzeni i zbiorów elektronów walencyjnych. Drobiny jednopierwiastkowe w postaci cząsteczek  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  oraz jony proste  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $Na^+$ , itp. są zasadniczo ich szczególnym przypadkiem. I tak dwuatomowa cząsteczka fluoru  $F_2$  to układ 2 rdzeni  $[F+7]$  oraz łącznie 14 elektronów walencyjnych:  $2[F+7],(14e^-)$ . Fluorek sodu stanowi układ rdzeni sodu i fluoru oraz takiej liczby elektronów walencyjnych, że na jednostkę formalną



Prof. Andrzej Wincenty Górski [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Prof.\\_Andrzej\\_Wincenty\\_G%C3%B3rski.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Prof._Andrzej_Wincenty_G%C3%B3rski.jpg). Licencja Wikimedia Commons.

<sup>1</sup> Notacja typu **[Symbol pierwiastka+ładunek rdzenia],(liczba elektronów)** nie pojawia się explicite w oryginalnym podejściu prof. Górskiego, ale może stanowić pewną propozycję o charakterze pomocniczym, spójną z omówionym dalej sposobem opisu drobin; autor niniejszego artykułu inspirował się tu notacją stosowaną przez Kazimierza Fajansa [13]

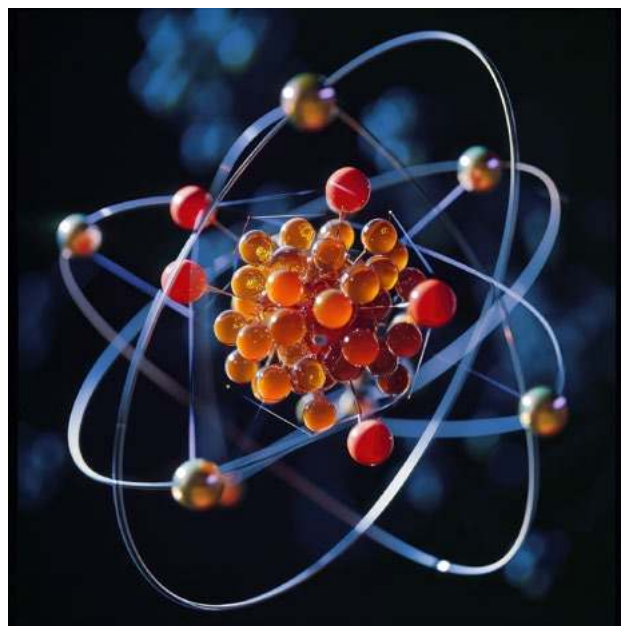
przypada łącznie 8 elektronów:  $[Na+1], [F+7], (8e^-)$ . Anion  $OH^-$  jest z kolei układem rdzenia wodoru (protonu) i rdzenia tlenu wraz z 8 elektronami walencyjnymi:  $[H+1], [O+6], (8e^-)$ .

Tak więc ze wzoru sumarycznego substancji znana jest łączna liczba ładunków dodatnich jąder atomowych i elektronów jako policzalnych nośników elementarnego ładunku ujemnego. W ramach tego układu cząstek, na potrzeby rozważań chemicznych, można pogrupować je w rdzenie atomowe i elektrony walencyjne. Kwestia sposobu ewentualnego podziału sumarycznej liczby tych elektronów pomiędzy konkretne rdzenie i wyróżnienie elektronów wiązań chemicznych oraz całych formalnych elementów struktury w układzie wielordzeniowym jest na tym etapie opisu nadal otwarta i zależy od przyjętej dalej konwencji. Nie wynika ona jednoznacznie ani wyłącznie z teorii, ani z eksperymentu. Zagadnienie wyodrębnienia w całym zbiorze rdzeni i elektronów walencyjnych drobiny określonych podzbiorów jest pokrewne problemowi podziału obliczonego całkowitego rozkładu gęstości elektronowej układu na wkłady odpowiadające wiązaniom chemicznym, wolnym parom i elektronom powłok wewnętrznych, co również wymaga poczynienia pewnych założeń [14].

Podział elektronów między rdzenie musi być dokonany niesprzecznie z danymi empirycznymi i zarazem możliwie racjonalnie. Warunek ten dobrze spełnia klasyfikacja morfologiczna prof. Górskiego i rozwinięta w jej ramach jednolita klasyfikacja kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów. Ujęcie prof. Górskiego i zaproponowane w dalszej części artykułu jej autorskie rozszerzenie oraz notacja macierzowa również nie są wolne od pewnych konwencji. Jednak stosowane konsekwentnie, pozwalają one na bardziej usystematyzowany wgląd w jakościowe i ilościowe zmiany wzajemnych konfiguracji rdzeni i elektronów pomiędzy substratami i produktami reakcji chemicznych (podkreślimy, że porównania te dotyczą opisu stanu początkowego i końcowego zbioru reagentów, nie odzwierciedlają natomiast automatycznie rzeczywistych mechanizmów reakcji, które zawsze muszą być weryfikowane empirycznie).

Widzimy, że podstawowe ujęcie chemicznej budowy materii opiera się tu na obiektach i wielkościach dostępnych empirycznie, takich jak ładunki rdzeni atomowych (czyli jąder i zbiorów elektronów niewalencyjnych) i liczby elektronów walencyjnych. Dopiero bardziej szczegółowy opis wymaga już wprowadzenia arbitralnych reguł, niemniej jednak nie tracimy z oczu granicy pomiędzy danymi wziętymi z doświadczenia, a tym, co jest skutkiem założeń.

**3)** Przy podziale danego zbioru elektronów walencyjnych na podzbiory elektronów otaczających poszczególne rdzenie kierujemy się elektroujemnościami sąsiadujących rdzeni (podobnie jak przy przypisywaniu atomom stopni utlenienia) oraz realiami chemicznymi (np. dla wiązań kowalencyjnych wodoru zazwyczaj traktuje się jako proton „zanurzony” w gęstości elektronowej połączonego z nim rdzenia, a nie anion wodorowy). Elektrony walencyjne przyporządkowane do danego rdzenia określamy mianem **otoczenia elektronowego rdzenia**, np. rdzeń siarki  $[S+6]$



może być otoczony przez 8 elektronów i układ taki jako całość odpowiada anionowi siarczkowemu  $S^{2-}$ .

Pozostałe rdzenie wraz z ich własnym otoczeniem elektronowym, bezpośrednio sąsiadujące z układem danego rdzenia i jego otoczenia elektronowego, określa się jako **ligandy**. Składają się one na **otoczenie ligandowe** rozpatrywanego rdzenia. Zauważmy, iż jony proste tego samego typu co anion  $S^{2-}$ , czyli  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $H^-$ ,  $N^{3-}$  i  $C^{4-}$ , jak również jony złożone w rodzaju  $OH^-$ ,  $SH^-$ , bywają realnymi elementami budowy związków chemicznych albo też przynajmniej formalnie mogą być wyodrębnione jako strukturalne elementy drobin (często jak ligandy). **Otoczenie elektronowe rdzenia wraz z jego otoczeniem ligandowym** będziemy nazywać **otoczeniem chemicznym tego rdzenia**.

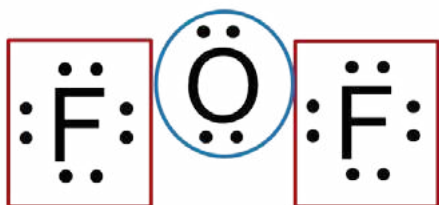
**4)** Ujęcie prof. Górskiego zasadniczo odnosi się do drobin, w których występują wiązania kowalencyjne (zarówno niespolaryzowane, jak też nawet bardzo spolaryzowane). Prowadzi do opisu obejmującego wyróżniony rdzeń centralny (lub grupę równoważnych rdzeni) z jego własnymi elektronami walencyjnymi oraz oddziałujące chemicznie z takim układem inne rdzenie lub grupy rdzeni, wraz z ich elektronami walencyjnymi. Formalnie jest to zatem podział drobin na rozłączne jednostki strukturalne: jedną grającą rolę centrum koordynacji, następnie otoczenie elektronowe tego centrum koordynacji oraz otoczenie ligandowe.

Typowo, w wielu związkach chemicznych w centrum koordynacji znajduje się rdzeń pierwiastka mniej elektroujemnego od pierwiastków ligandów, stąd ligandy mają z reguły wypadkowy ładunek ujemny. Są to głównie układy z oktetem elektronów, gdyż pierwiastki wchodzące w skład ligandów należą do bloku s lub p. W praktyce tlen połączony heteroatomowo, tj. bezpośrednio z samymi obcymi rdzeniami, poza fluorem, traktujemy jako ligand tlenkowy (formalny odpowiednik anionu  $O^{2-}$ ), zaś fluor jest ligandem typu  $F^-$ . Wodór w połączeniach heteroato-

owych niejonowych zazwyczaj traktujemy jako proton, a jedynie związany z pierwiastkami mniej elektroujemnymi będzie ligandem w postaci formalnego odpowiednika jonu wodorkowego  $H^-$  (np. w cząsteczce  $SiH_4$ ).

Z podobnym obrazem dla związków pierwiastków grup głównych spotykamy się również w metodzie VSEPR, toteż znajomość tej metody może być pomocna w opisie metodą prof. Górskiego i vice versa. Podejście prof. Górskiego nie jest jednak ograniczone do związków pierwiastków grup głównych, ale może być stosowane w ramach wszystkich bloków układu okresowego.

Przykładowo: cząsteczka  $OF_2$  (Rys. 1) jest układem 2 rdzeni fluoru  $[F+7]$ , 1 rdzenia tlenu  $[O+6]$  i łącznie 20 elektronów:  $[O+6], 2[F+7], (20e^-)$ . Zgodnie z ujęciem prof. Górskiego rdzeń tlenu  $[O+6]$  ma w swoim otoczeniu 4 własne elektrony walencyjne i sąsiaduje z 2 rdzeniami bardziej elektroujemnego fluoru  $[F+7]$ , z których każdy ma 8 elektronów walencyjnych, czyli są to 2 ligandy o wypadkowych ładunkach -1. Cały układ to zbiór:  $[O+6], (4e^-), 2\{[F+7], (8e^-)\}$  lub równoważnie:  $[O+6], (4e^-), 2F(-1)$ . Celowo zastosowany został pomocniczy zapis  $F(-1)$  zamiast  $F^-$  aby podkreślić formalny charakter anionu fluorowego jako ligandu w związku kowalencyjnym, w odróżnieniu od realnego jonu. Symbolika ta jest spójna ze stopniem utlenienia fluoru, wynoszącym -1.



Rys. 1. Schematyczny podział drobiny  $OF_2$  na rdzeń centralny i ligandy

W cząsteczce wody rdzeń tlenu także jest rdzeniem centralnym, a do jego otoczenia należy łącznie 8 elektronów oraz oddziałujące z tym układem 2 protony, niejako ułożone w tymże otoczeniu elektronowym. Z kolei anion  $MnO_4^-$  zawiera centralny rdzeń manganu  $[Mn+7]$  oraz 4 ligandy w postaci 4 rdzeni tlenu, z których każdy ma 8 elektronów walencyjnych, a więc są to umownie wyodrębnione anionowe ligandy tlenkowe jako formalne elementy strukturalne.



## Reguły notacji stosowane w klasyfikacji morfologicznej prof. A. Górskiego

Na potrzeby opisu ilościowego, w klasyfikacji morfologicznej drobiny prof. Górskiego, oprócz ładunku rdzeni, operuje się dwoma głównymi parametrami:  $ev$  – liczbą ujemnych ładunków elementarnych pochodzących od elektronów walencyjnych przynależnych do rdzenia centralnego oraz  $ez$  – liczbą ujemnych ładunków elementarnych formalnie przypisanych ligandom. Pierwszy parametr charakteryzuje otoczenie elektronowe rdzenia centralnego, drugi – jego otoczenie ligandowe. Ligandy nie dają wkładu do liczby  $ev$  rdzenia centralnego, z kolei każdy ligand kationowy, w tym proton, daje wkład ujemny do liczby  $ez$ .

Jeśli drobina jako całość ma wypadkowy ładunek  $q$ , zaś rdzeń centralny – ładunek  $Qr$ , to prawo zachowania ładunku określa następującą zależność między tymi wielkościami, a parametrami  $ev$  i  $ez$ :

$$q = Qr - (ev + ez)$$

lub równoważnie:

$$Qr - q = ev + ez$$

przy czym dla obojętnej elektrycznie ( $q=0$ ) drobiny:

$$Qr = ev + ez$$

Przedostatni i ostatni zapis porządkują parametry w ten sposób, że po lewej stronie równania znajdują się wielkości mierzalne, mające jednoznaczny sens fizykochemiczny, zaś po prawej stronie występuje suma składników, których wartości wynikają z przyjętej konwencji rozdziału elektronów między rdzenie: na ich wkład do otoczenia rdzenia centralnego ( $ev$ ) oraz wkład do otoczenia rdzeni ligandów ( $ez$ ). Uwidocznia się tu arbitralny element koncepcji, niemniej jednak w podejściu prof. Górskiego wprowadzone reguły są stosowane z przejrzystą konsekwencją i matematyczną elegancją, prowadząc do znacznie rozleglejszych możliwości opisu niż klasyczne pojęcie stopnia utlenienia. Jednocześnie stopień utlenienia ( $SU$ ) może być nadal stosowany, zgodnie z zależnością:

$$SU = Qr - ev$$

Otrzymuje on interpretację w postaci efektywnego ładunku, jaki ma dany rdzeń wraz ze swoim walencyjnym otoczeniem elektronowym w konkretnym związku chemicznym. Podkreślimy, że pojęcie stopnia utlenienia nie zajmuje w koncepcji prof. Górskiego centralnego miejsca, ale pojawia się w niej niejako przy okazji bardziej ogólnych rozważań dotyczących zbiorów ładunków elektrycznych. Idea prof. Górskiego opiera się bowiem na dodatnich rdzeniach atomowych jako podstawowych chemicznych porcjach pierwiastka, nie zaś na obojętnych elektrycznie atomach. Atomowi na zerowym stopniu utlenienia odpowiada rdzeń z liczbą  $ev = Qr$ , zaś „goły” rdzeń o zerowej liczbie  $ev$  ma stopień utlenienia  $SU = Qr$ .

W celu wyznaczenia liczby  $ev$  można policzyć elektrony walencyjne, jakie pozostawałyby przy rdzeniu, zgodnie

z konwencjonalnymi regułami obliczania stopni utlenienia. Elektrony wiązań heteroatomowych dzielimy heterolitycznie i zgodnie z elektroujemnością pierwiastków, zaś homoatomowych – homolitycznie. Widzimy przy tym, iż wobec stałości ładunku rdzenia danego pierwiastka każda zmiana liczby  $ev$  pociąga za sobą zmianę stopnia utlenienia tego pierwiastka. Jednocześnie samą wartość  $ev$  łatwo wyznaczyć przy znajomości składu i struktury drobin, gdyż znane są wówczas wartości  $ez$ ,  $Qr$  i  $q$ , od których  $ev$  jest zależna, nie ma więc potrzeby korzystania wprost z reguł obliczania stopnia utlenienia.

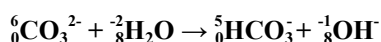
Prof. Górski wprowadził oryginalną notację, w której symbol chemiczny pierwiastka oznacza de facto jego rdzeń, zaś liczby  $ez$  i  $ev$ , odnoszące się zawsze do rdzenia centralnego, zapisywane są z lewej strony wzoru, odpowiednio w indeksach górnym i dolnym, np. dla cząsteczki tlenku węgla(IV):  ${}^4_6CO_2$ . Ponieważ centrum koordynacji jest rdzeń węgla, więc  $Qr = +4$ , z kolei drobina jako całość nie ma ładunku, więc  $q = 0$ , zaś  $ez = 4$ , gdyż rdzeń węgla otaczają formalnie 2 ligandy tlenkowe – każdy o ładunku równym  $-2$ . Stąd wynika wartość  $ev = 0$ , czyli rdzeń węgla pozbawiony jest elektronów walencyjnych w swoim otoczeniu. Koresponduje to ze stopniem utlenienia węgla równym IV.

W dwuujemnym anionie węglanowym taki sam rdzeń jest otoczony przez 3 ligandy tlenkowe (łącznie 6 ładunków ujemnych), stąd mamy zapis:  ${}^6_6CO_3^{2-}$ , gdzie ponownie  $ev = 0$ , natomiast  $ez = 6$ . Podstawiając dla sprawdzenia odpowiednie wartości do wzoru, otrzymujemy:

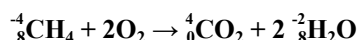
$$q = Qc - (ev + ez) = 4 - (0 + 6) = 4 - 6 = -2,$$

co zgadza się z ładunkiem anionu węglanowego.

Reakcję hydrolizy tego jonu wyraża zapis następujący:



zaś reakcję całkowitego spalania metanu do tlenku węgla(IV) i wody opisujemy równaniem:



Dla czystych pierwiastków, zarówno w postaci atomowej, jak i cząsteczkowej, wartości  $ez$  są z definicji zerowe (brak obcych rdzeni). Dla drobin złożonych, tj. zbudowanych z więcej niż jednego rdzenia centralnego tego samego pierwiastka (np. 2 rdzenie siarki w  $H_2S_2O_3$ ) można dla tych rdzeni wyznaczyć sumy liczb  $ez$  i  $ev$ : ( $\Sigma ez$ ,  $\Sigma ev$ ), a następnie dzieląc je przez liczbę rdzeni ( $nr$ ) otrzymać wartości średnie:  $\bar{ez}$  i  $\bar{ev}$ . Zachodzi związek:

$$q = \Sigma Qr - \Sigma (ev + ez) = \Sigma Qr - \Sigma ev - \Sigma ez \quad |: nr$$

$$q/nr = \Sigma Qr/nr - \Sigma ev/nr - \Sigma ez/nr = Qr - \bar{ez} - \bar{ev}$$

$$Qr - q/nr = \bar{ez} + \bar{ev}$$

Anion tiosiarczanowy(VI) z użyciem średnich wartości parametrów  $\bar{ez}$  i  $\bar{ev}$  opisujemy następująco:  ${}^3_4S_2O_3^{2-}$ , gdyż  $\bar{ez} = (2 \cdot 3) / 2 = 3$  oraz  $Qr = +6$  i  $q = -2$ , więc  $\bar{ev} = Qr - q/2 - \bar{ez} = 6 + 2/2 - 3 = 4$ .

Z koncepcji prof. Górskiego wypływa w sposób naturalny jednolita klasyfikacja procesów redoks oraz kwas-

-zasada. Reakcje kwas-zasada są procesami przeniesienia ligandów, podczas których liczba  $ev$  żadnego z centrów koordynacji nie ulega zmianie. Nośnikami ładunków są więc tutaj całe jony (np. aniony  $OH^-$ ,  $O^{2-}$  – stąd spotykane w literaturze [1] nazwy „anionizacja/deanionizacja”). Otoczenie elektronowe rdzeni pozostaje stałe – nie są to procesy redoks. Dany rodzaj ligandów z reguły zachowuje stały efektywny ładunek (o ile nie następuje zmiana kierunku polaryzacji wiązań rdzeń-ligandy), przy czym w zależności od przekształceń otoczenia ligandowego danego rdzenia liczba  $ez$  może się zmieniać (np.  ${}^3_8NH_3$  i  ${}^4_8NH_4^+$ ) lub też nie (np.  ${}^6_6SO_3$  i  ${}^6_6H_2SO_4$ ).

Dla reakcji redoks zawsze występuje komponent związany z przeniesieniem elektronów, stąd liczby  $ev$  nie są zachowane, czyli otoczenie elektronowe którychś rdzeni zmienia się. Mogą tu także ulegać zmianie liczby  $ez$  (np. w grupie reagentów  ${}^8_6MnO_4$ ,  ${}^4_3MnO_2$ ,  ${}^2_5MnO$ ) lub pozostają one stałe (np. dla  ${}^4_2NO_2$  i  ${}^4_1NO_2$ ), w zależności od tego, czy otoczenie ligandowe danego rdzenia jest stałe lub zmienne. Ujęcie prof. Górskiego unaocznia fakt, że istnieją reakcje redoks sprzężone, tj. obejmujące nie tylko przeniesienie samych elektronów (określane oryginalnie jako „elektronizacja/deelektronizacja” [1]), ale mające także cechy procesu kwas-zasada. Przykładem tego typu reakcji jest przyłączenie atomu tlenu.

Parametry  $ev$  i  $ez$  stanowią podstawę dwóch najważniejszych osi liczbowych w graficznym ujęciu klasyfikacji morfologicznej drobin jako dwuwymiarowej tablicy X-Y:  $ev$ - $ez$ . Para wartości liczb ( $ev$ ,  $ez$ ) dla rdzenia centralnego określa współrzędne położenia danej drobin, a jej przekształcenia chemiczne ukazane są jako zmiany położenia w tym układzie [1-10]. Ten element koncepcji prof. Górskiego stanowi sam w sobie bardzo interesujące narzędzie, którego omówienie mogłoby wypełnić treść osobnego artykułu, tym samym wykracza poza ramy niniejszego opracowania.

## Unikatowe miejsce i rola wodoru w kontekście reakcji chemicznych

Zastosowanie klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego w kontekście nauczania o procesach redoks będzie tematem osobnego opracowania dydaktycznego. Warto jednak już teraz wspomnieć, że podejście prof. Górskiego pozwala bardzo dobrze wyeksponować szczególną chemiczną rolę wodoru. Rdzeń tego pierwiastka dysponuje 3 wyraźnie różnymi możliwościami otoczenia go elektronami. W postaci pozbawionej elektronów uczestniczy on w przenoszeniu masy protonu wraz z ładunkiem  $+1$  i jako kation  $H^+$  (w roztworach wodnych bardziej realistycznie w postaci  $H_3O^+$ , po związaniu z  $H_2O$ ) jest reagentem kwasowym. Może także zachowywać się jak utleniacz, przyjmując 1 lub 2 elektrony.

W otoczeniu 1 elektronu rdzeń  $[H+1]$  stanowi atom wodoru, który jest reagentem sprzężonym reduktor-kwas, gdyż oddając ten 1 elektron jakiemuś utleniaczowi staje się protonem, który może przyłączyć się do jakiejś zasady – akceptora protonu. Przeniesienie atomu wodoru wiąże

się z redukcją, jeśli dochodzi do oddania elektronu. Ale jednocześnie atom wodoru bywa też reagentem typu utleniacz-zasada, ponieważ w obecności reduktora może przyjąć drugi elektron, stając się jonem wodorkowym  $H^-$ , zdolnym następnie do reakcji jako zasada. Zatem w sytuacji pobrania elektronu przeniesienie atomu wodoru oznacza utlenienie drugiego z reagentów.

Wreszcie rdzeń wodoru wraz z 2 elektronami jako anion wodorkowy  $H^-$  jest zasadą i może tworzyć połączenie chemiczne z akceptorem pary elektronowej. Przenosi on masę równą praktycznie masie protonu wraz z jego ładunkiem dodatnim +1 i ładunkiem ujemnym pary elektronów -2, a zatem masę protonu, obdarzoną wypadkowym ładunkiem -1. Jon  $H^-$  może być reduktorem, oddając 1 lub 2 elektrony.

Reakcja jonów  $H^+$  i  $H^-$  z utworzeniem wodoru cząsteczkowego jest jednocześnie kwasowo-zasadowym procesem zobojętnienia, jak i procesem redoks – reakcją synproporcjonacji, którą można w tym przypadku określić jako zobojętnienie redoks.

## Macierzowa notacja rozszerzona – reguły opisu reagentów i reakcji chemicznych

Zwróćmy uwagę, że oryginalna teoria prof. Górskiego koncentruje się na rozmieszczeniu elektronów i ligandów wokół centrum koordynacji i opisuje reakcje chemiczne z punktu widzenia przekształceń rdzeni centralnych, natomiast nie pozwala śledzić wprost zmian w otoczeniu rdzeni ligandów podczas ich przekształceń chemicznych. Ponadto, mimo iż precyzyjnie zdefiniowane liczby  $ev$  i  $ez$  niosą ważne informacje o rdzeniu centralnym, to ich zapis z lewej strony wzoru substancji bywa mało przejrzysty pod względem graficznym, zwłaszcza gdy wzór sumaryczny nie zaczyna się od symbolu rdzenia centralnego.

Dla związków wielopierwiastkowych i złożonych jonów liczby w indeksach górnych i dolnych z obu stron wzoru wyrażają rozmaite informacje. O ile notacja ta może nie sprawiać problemów zawodowym chemikom i dydaktykom akademickim, byłaby jednak utrudnieniem na poziomie szkolnym, jako że uczniowie mają na ogół kłopoty ze znaczną różnorodnością konwencjonalnej symboliki literowej i liczbowej.

Niedogodnością w koncepcji prof. Górskiego jest również nierozróżnianie sytuacji, gdy centrum koordynacyjne zawiera zarówno ujemne ligandy, jak i protony związane bezpośrednio z rdzeniem centralnym. Wskutek tego, liczby  $ez$  i  $ev$  rdzenia mogą wynosić zero pomimo heteroatomowego otoczenia chemicznego, a zatem innego niż dla rdzenia tego samego pierwiastka w postaci czystej substancji. Takimi przykładami są związki:  ${}^0CH_2Cl_2$ ,  ${}^0CH_2O$ , gdzie  $ez = 0$ , gdyż ładunki ujemne, odpowiednio: 2 ligandów chlorkowych lub 1 ligandu tlenkowego są równoważone przez ładunki dodatnie 2 protonów, co wobec  $Qr = +4$  dla węgla i  $q = 0$  dla całej drobiny prowadzi do  $ev = 0$ . Jest to zresztą ten sam problem, z jakim borykamy się przy okazji pojęcia stopnia utlenienia, który dla węgla w tych przypadkach wynosi 0. Innym mankamentem jest nierozróżnianie form tautomerycznych.

Z powyższych powodów warto zmodyfikować oryginalny zapis prof. Górskiego. Przedstawiona dalej propozycja opiera się na symbolicznym zapisie w formie macierzy i jednocześnie na odpowiednim rozszerzeniu pierwotnej koncepcji. W zaproponowanej tu macierzowej notacji rozszerzonej nadal przeprowadza się formalny podział drobiny – jako zbioru rdzeni i elektronów walencyjnych – na grupy rdzeni równoważnych chemicznie wraz z ich otoczeniem elektronowym w sposób prowadzący do podzbiorów rozłącznych. Zgodnie z ideą prof. Górskiego charakteryzują one jednoznacznie poszczególne elementy strukturalne drobiny. Dodatkowo zachowana zostaje możliwość opisywania fragmentów drobiny z punktu widzenia różnych rdzeni lub grup rdzeni. Podzbiory w postaci układów (rdzeń + jego elektrony walencyjne) definiują realne lub formalne jednostki struktury.

Dzięki notacji rozszerzonej w postaci macierzy, zachowując założenia i zalety oryginalnej koncepcji, nie ograniczamy się do charakterystyki rdzeni centralnych, ale w sposób analogiczny możemy w pełni opisać otoczenie elektronowo-ligandowe pozostałych rdzeni drobiny. Tym samym można ująć każdy rdzeń z jego perspektywy chemicznej, wykorzystując w odniesieniu do reszty drobiny podejście podobne do metody ligandów zastępczych, pochodzącej z modyfikacji dydaktycznej metody VSEPR [15, 16]. Tak opracowany formalizm pozwala na dalsze uogólnienie opisu drobin wg koncepcji prof. Górskiego. Jest to też notacja bardziej elastyczna, gdyż w razie potrzeby można opisywać łącznie całe grupy rdzeni lub osobno wybrane rdzenie, a wszystkie obliczenia mogą być odtworzone na podstawie wartości zapisanych w macierzy.

Aby nie utracić z góry istotnych informacji o drobinie, w każdej kolumnie macierzy dla danej grupy  $nr$  rdzeni równoważnych chemicznie będziemy posługiwać się sumami poszczególnych parametrów. Rezerwujemy odtąd symbole  $ez$  i  $ev$  dla szczególnego przypadku pojedynczych rdzeni i będziemy stosowali ogólne oznaczenia  $Ez$  i  $Ev$ , zdefiniowane jako sumy:

$$Ez = \sum ez \text{ i } Ev = \sum ev$$

oraz  $\Sigma Qr$  jako łączny ładunek dodatni rdzeni danego rodzaju:

$$\Sigma Qr = nr \cdot Qr$$

W razie potrzeby będzie można oczywiście nadal obliczyć stąd także wartości średnie  $\bar{ez}$  i  $\bar{ev}$ . Liczba  $Ev$  informuje zbiorczo o otoczeniu elektronowym danej grupy rdzeni, np. w jonie  $S_2O_3^{2-}$  dla 2 rdzeni siarki łącznie  $Ev = 2 \cdot \bar{ev} = 2 \cdot 4 = 8$ , ale indywidualne liczby  $ev$  dla tych rdzeni wynoszą 7 i 1. Jednocześnie sam parametr  $Ez$  ulega modyfikacji poprzez wprowadzenie zasady notowania w sposób jawny dwóch jego addytywnych składników o przeciwnych znakach:  $(Ez+) + (Ez-) = Ez$ . Składniki te będą rozumiane następująco: **dodatnia liczba  $Ez+$**  wyraża **sumaryczną liczbę ładunków ujemnych** pochodzących od tych fragmentów drobiny bezpośrednio związanych z danym rdzeniem, dla których wypadkowym ekwiwalentem

byłby ligand anionowy (np.  $=O$ ,  $-OH$ ,  $-Cl$ ,  $-NH_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ), zaś **ujemna liczba  $Ez$**  dotyczy analogicznego sumarycznego wkładu od **fragmentów o wypadkowym ładunku dodatnim** (np. protony w stosunku do rdzenia węgla lub fragment  $CH_2^{2+}$  w stosunku do 2 rdzeni chloru w  $CH_2Cl_2$ ). Gdy rozpatrujemy każdorazowo daną grupę rdzeni w otoczeniu własnych elektronów walencyjnych, to resztę rdzeni wraz z ich elektronami traktujemy formalnie tak, jak potencjalne ligandy w oryginalnym ujęciu prof. Górskiego.

Schemat ideowy kolumny macierzy dla danego rdzenia wygląda następująco:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Ładunek rdzenia } Qr \\ \text{parametr } ez + \\ \text{parametr } ez - \\ \text{parametr } ev \end{array} \right] \rightarrow \text{Ładunek drobin } q$$

Dla układu rdzeni różnych pierwiastków kolumny reprezentują poszczególne rodzaje rdzeni (A, B, ..., i), wiersze – parametry dla danego rodzaju rdzeni, zaś w prawym indeksie dolnym macierzy umieszczony jest wypadkowy ładunek całego układu (q):

$$\left[ \begin{array}{ccc} \Sigma Qr(A) & \Sigma Qr(B) & \Sigma Qr(i) \\ Ez+(A) & Ez+(B) & Ez+(i) \\ Ez-(A) & Ez-(B) & Ez-(i) \\ Ev(A) & Ev(B) & Ev(i) \end{array} \right]_q$$

Macierz posiada szereg własności, będących konsekwencją prawa zachowania ładunku:

1) Suma wartości we wszystkich kolumnach w **wierszu nr 4** równa jest łącznej liczbie elektronów walencyjnych w rozważanym układzie (drobinie):

$$\Sigma Ev_i = Nv$$

2) Jeśli tę liczbę odejmiemy od sumy wartości we wszystkich kolumnach w **wierszu nr 1** (czyli sumy ładunków wszystkich rdzeni  $\Sigma Qr_i$ ), to otrzymany wypadkowy ładunek całej drobinie:

$$\Sigma Qr_i - \Sigma Ev_i = q$$

W szczególnym przypadku drobin elektroobojętnych (dla  $q = 0$ ) suma ładunków wszystkich rdzeni musi być równa sumie wszystkich elektronów walencyjnych:

$$\Sigma Qr_i = \Sigma Ev_i$$

3) Jednocześnie dla każdego rodzaju rdzenia, tj. w danej kolumnie, zachodzi równość:

$$\Sigma Qr - Ez+ - Ez- - Ev = q$$

czyli „wiersz 1” – „wiersz 2” – „wiersz 3” – „wiersz 4” = „**prawny indeks dolny**”.

4) W całej macierzy składającej się z  $Nk$  kolumn dla zsumowanych wartości w **wierszach nr 2 i nr 3 łącznie** we wszystkich kolumnach zachodzi równość:

$$\Sigma Ez+ + \Sigma Ez- = -q(Nk - 1)$$

5) Pozostając w zgodzie z konwencją prof. Górskiego, notacja macierzowa pozwala odtworzyć wartość klasycznego rozumianego stopnia utlenienia pierwiastka jako różnicę między wartością w **wierszach nr 1 i nr 4** pojedynczej kolumny, podzieloną przez liczbę rdzeni danego pierwiastka w drobinie:

$$SU = (\Sigma Qr - Ev) / nr$$

Suma ładunków wszystkich rdzeni pomniejszona o sumę ich liczb  $Ev$  jest równa sumie stopni utlenienia, która wynosi tyle, ile ładunek całej drobinie (co jest spójne z pojęciem stopnia utlenienia):

$$\Sigma Qr_i - \Sigma Ev_i = \Sigma nr_i \cdot SU_i = q$$

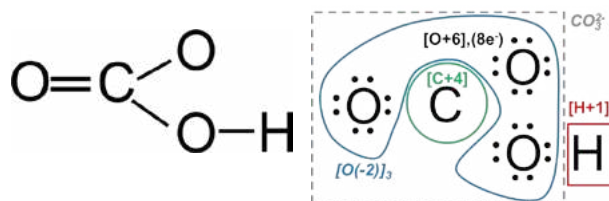
6) Jednocześnie suma **wierszy nr 2 i nr 3** w pojedynczej kolumnie oraz **ładunku drobinie** spełnia równość:

$$(Ez+ + Ez-) + q = \Sigma Qr - Ev = nr \cdot SU$$

7) Liczba elektronów zaangażowanych przez dany rodzaj rdzeni w wiązania chemiczne z obcymi rdzeniami, którą w przypadku wiązań kowalencyjnych można interpretować w kategoriach wartościowości elektronowej, wynosi:

$$LEw = (|q + Ez+| + |Ez-|) / nr$$

Prześledźmy etapy tworzenia macierzy dla anionu wodorowęglanowego, którego wzór strukturalny pokazany jest na Rysunku 2 po lewej stronie, natomiast po prawej stronie zilustrowana jest metoda postępowania w celu określenia otoczenia elektronowo-ligandowego wybranej grupy rdzeni.



Rys. 2. Anion wodorowęglanowy – wzór strukturalny oraz schemat graficzny otoczenia poszczególnych rdzeni. Zapis wg oryginalnej notacji prof. Górskiego:  ${}^{\delta}HCO_3^{-}$ . Poniżej – etapy opisu anionu  $HCO_3^{-}$  w notacji macierzowej:

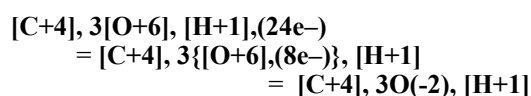
| H                                             | C                                             | 3O                                            |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $\begin{bmatrix} +1 & +4 & +18 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} +1 & +4 & +18 \end{bmatrix}$ | $\begin{bmatrix} +1 & +4 & +18 \end{bmatrix}$ |
| $\begin{bmatrix} 5 & 0 & 24 \end{bmatrix}$    | $\begin{bmatrix} 2 & 5 & 0 \end{bmatrix}$     | $\begin{bmatrix} 2 & 5 & 0 \end{bmatrix}$     |
| $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 24 \end{bmatrix}$    | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 24 \end{bmatrix}$    | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 24 \end{bmatrix}$    |
| $\begin{bmatrix} 24 & 0 & 0 \end{bmatrix}$    | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 24 \end{bmatrix}$    | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 24 \end{bmatrix}$    |
| Etap 1                                        | Etap 2                                        | Etap 3                                        |

W praktyce wypełnianie macierzy najlepiej zacząć od wpisania do prawego indeksu dolnego ładunku całej drobinie (q). Następnie przechodzimy do wyodrębnienia grup równoważnych chemicznie rdzeni i zapisania sum ich ładunków w wierszu nr 1. Ładunki rdzeni wiążą się jednoznacznie z położeniem pierwiastków w układzie okresowym, więc określa się je na podstawie wzoru związku chemicznego. Anion  $HCO_3^{-}$  wg zasad klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego jest układem oddziałujących

chemicznie zbiorów rdzeni i elektronów: 1 rdzenia węgla [C+4], 3 rdzeni tlenu [O+6], 1 rdzenia wodoru [H+1] oraz łącznie 24 elektronów walencyjnych (**Etap 1**).

Następnie wygodnie jest roboczo wyodrębnić rdzeń centralny lub grupę takich rdzeni oraz określić jakościowo ich otoczenie ligandowe. Rdzeniem centralnym w  $\text{HCO}_3^-$  jest rdzeń węgla. Teraz można uzupełnić wartości  $E_v$  dla rdzeni ligandów, zaczynając od typowych ligandów, które z racji dużej elektroujemności pierwiastka zazwyczaj formalnie stanowią fragmenty anionowe. Wiele związków zawiera przynajmniej jeden rdzeń typowego niemetalu, jak tlen w postaci „=O”, czyli formalnie ligand tlenkowy O(-2), grupy „—OH” czyli OH(-1) lub fluorowec: F(-1), Cl(-1), Br(-1).

W wierszu nr 4 rdzenie tego typu będą zazwyczaj miały łącznie maksymalną możliwą sumę elektronów walencyjnych, odpowiadającą w przypadku powyższych ligandów wielokrotności konfiguracji oktetowej (analogicznie do jednej z reguł metody VSEPR). Stąd liczby  $E_v$  dla tych rdzeni wynoszą  $E_{vi} = 8 \cdot n_{ri}$ . W drobinie  $\text{HCO}_3^-$ , ze względu na wzrost elektroujemności w szeregu  $\text{H} < \text{C} < \text{O}$ , do otoczenia elektronowego każdego z 3 rdzeni tlenu można formalnie przypisać po 8 elektronów, co łącznie wyczerpuje wszystkie elektrony walencyjne drobin (**Etap 2**). Daje to obraz w postaci układu 1 rdzenia węgla, 1 rdzenia wodoru i 3 ligandów tlenkowych O(-2):



Rozpatrując następnie te ligandy z punktu widzenia rdzenia centralnego zapisujemy wartości parametrów  $E_{z+}$  i  $E_{z-}$  w wierszu nr 2 i nr 3 macierzy. Wówczas w kolumnie rdzenia centralnego mamy już ustalone wartości  $Q_r$  oraz obie liczby  $E_z$ , więc znając ładunek  $q$  możemy wyznaczyć liczbę  $E_v$  w wierszu nr 4. Sprawdzamy następnie sumę liczb  $E_v$  w całym wierszu 4 i korzystamy z relacji  $\sum Q_r - q = \sum E_v$ , aby uzupełnić ewentualne pozostałe wartości  $E_v$  dla innych rdzeni ligandów. Pamiętajmy, iż zwykle rdzenie wodoru będą występować jako protony, więc w wierszu nr 4 będą miały wartość zerową  $E_v = 0$ . Widzimy, że pozostałe rdzenie, czyli węgiel i wodór nie mają już elektronów (**Etap 3**).

Tabela 1. Formalny podział drobin  $\text{HCO}_3^-$

| Rdzenie | Otoczenie                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | elektronowe                                                       | ligandowe                                                                                                                                                                                                                                                   |
| [C+4]   | brak elektronów walencyjnych<br>→ stąd $E_v = 0$                  | układ złożony z 2 rdzeni [O+6] oraz układu 1 rdzenia [O+6] wraz z 1 rdzeniem [H+1] i łącznie 24 elektronów, co odpowiada formalnie 2 ligandom tlenkowym O(-2) i 1 grupie OH(-1); brak ligandów kationowych → stąd $E_{z+} = 5$ oraz $E_{z-} = 0$            |
| 3[O+6]  | 24 elektrony walencyjne<br>(po 8 na 1 rdzeń) →<br>stąd $E_v = 24$ | 1 rdzeń [C+4] i 1 rdzeń H[+1], brak ligandów anionowych → stąd $E_{z+} = 0$ oraz $E_{z-} = -5$                                                                                                                                                              |
| [H+1]   | brak elektronów walencyjnych<br>→ stąd $E_v = 0$                  | fragment $\text{CO}_3^{2-}$ jako układ 3 rdzeni [O+6] i 24 elektronów otaczających 1 centralny rdzeń [C+4], tj. wypadkowy układ anionowy z 3 ligandów tlenkowych O(-2) wokół 1 rdzenia [C+4] → stąd $E_{z+} = 2$ ; $E_{z-} = 0$ (brak ligandów kationowych) |

Na koniec należy uzupełnić wiersze 2 i nr 3 w kolumnach dla wodoru (**Etap 4**) i tlenu (**Etap 5**), traktując wtedy roboczo pozostałe fragmenty drobin jako układy ligandowe względem aktualnie rozpatrywanej grupy rdzeni, tzn. popatrzyć na układ pozostałych rdzeni i elektronów z perspektywy rozważanych aktualnie rdzeni jednego rodzaju. Idea ta jest podobna do metody ligandu zastępczego, stosowanej w ramach koncepcji VSEPR, gdy chwilowo wyodrębnia się w drobinie umowny atom centralny, połączony z grupą lub grupami innych atomów, traktowanych w tym momencie całościowo jako ligand/ligandy [15, 16].

Podsumujmy w Tabeli 1, co w sensie chemicznym „widzą” poszczególne rodzaje rdzeni w swoim otoczeniu elektronowym i ligandowym.

Zauważmy, iż w kolumnie dla węgla protonów nie uwzględniamy w rzędzie nr 3 macierzy, lecz w rzędzie nr 2, gdyż każdorazowo rdzeń węgla „widzi” te protony poprzez wiązanie z rdzeniem tlenu w otoczeniu jego 8 elektronów, czyli efektywnie jako grupę „—OH”. Zatem z perspektywy rdzenia węgla układ 3 rdzeni [O+6] i 1 rdzenia [H+1] wraz z ich otoczeniem elektronowym daje obraz tylko ligandów anionowych: 2 ligandów O(-2) oraz 1 grupy OH(-1) dających wkłady do liczby  $E_{z+} = 5$  (zob. **Etap 3**). Takie podejście ma na celu uwzględnianie konstytucji drobin i odróżnienie tej sytuacji od przypadku bezpośredniego połączenia węgiel–wodór. W ten sposób w wierszach nr 2 i nr 3 *explicite* wyrażony jest fakt, iż z rdzeniem węgla związane są bezpośrednio tylko ligandy o wypadkowym ładunku ujemnym, a brak bezpośrednio związanych cząstek dodatnich.

Pozbawiony elektronów rdzeń [H+1] „widzi” w swoim otoczeniu ligandowym pozostały fragment drobin, odpowiadający anionowi  $\text{CO}_3^{2-}$ , czyli produktowi dysocjacji  $\text{HCO}_3^-$  (zob. **Etap 4**). Te same protony są natomiast „widziane” przez sąsiadujące bezpośrednio z nimi rdzenie tlenu, wraz z rdzeniem węgla dając wkład do liczby  $E_{z-} = -5$  (zob. **Etap 5**).

Poprawność ostatecznego zapisu weryfikujemy, sprawdzając czy w każdej kolumnie macierzy zachodzi wspomniana już równość:

$$\sum Q_r - E_{z+} - E_{z-} - E_v = q,$$

zaś dla całej macierzy:

$\Sigma Qr_i = \Sigma Ev_i + q$  (łączna liczba elektronów walencyjnych jest jednoznacznie określona dla znanego zbioru rdzeni i ładunku wypadkowego całego układu).

Macierzowa notacja zmodyfikowana pozwala na przejrzysty rachunek liczby oraz ładunku rdzeni i elektronów w układzie, stanowiąc zapis formalnego podziału tych elektronów pomiędzy rdzenie. Co ważne, pierwotnie liczymy elektrony, rdzenie oraz ich ładunki, zatem pozostajemy wśród wielkości mierzalnych, których wartości dopiero w następnym etapie możemy użyć do dalszych przekształceń liczbowych według przyjętych reguł. Początkowe dane zostają jednak zachowane dzięki notacji macierzowej i nie giną z oczu podczas kolejnych obliczeń. Są one dostępne np. do ewentualnego użycia w metodzie VSEPR lub też odwrotnie – wyniki obliczeń wykonanych dla danego układu przy okazji posługiwania się metodą VSEPR mogą być od razu zapisane w macierzy.

Inne przykłady notacji macierzowej, wraz z elementami opisu metodą VSEPR zebrano w **Tabeli 2** oraz **Tabeli 3**.

### Inne zalety rozszerzonej notacji macierzowej w opisie drobin

Spójrzmy na macierz dla aldehydu mrówkowego (metanal), któremu w oryginalnej notacji prof. Górskiego odpowiada zapis:  ${}^0_4\text{CH}_2\text{O}$ . Przekształcenie tego wzoru do postaci  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  pozwoli wygodniej przełożyć strukturę drobin na zapis macierzowy:

$$\begin{array}{c} 2 \text{ H} \quad \text{C} \quad \text{O} \\ \left[ \begin{array}{ccc} +2 & +4 & +6 \\ 2 & 2 & 0 \\ 0 & -2 & -2 \\ 0 & 4 & 8 \end{array} \right]_0 \end{array}$$

Uwidocznia się teraz sens dodatkowej informacji w wierszach nr 2 i nr 3, która ginęła w notacji z pojedynczą wartością Ez. Oto rdzeń węgla jest bezpośrednio związany z 1 ligandem tlenkowym oraz 2 protonami.

**Tabela 2.** Charakterystyka strukturalna i elektronowa drobin  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ .

| Drobina                                                                       | $\text{CO}_2$                                                           | $\text{CO}_3^{2-}$                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Liczba elektronów walencyjnych, $L_{\text{wal}} = \Sigma Ev$                  | $4 + 2 \cdot 6 = 16$                                                    | $4 + 3 \cdot 6 + 2 = 24$                                                   |
| Liczba wolnych par elektronowych rdzenia centralnego, $L_{\text{wpE}}$        | 0                                                                       | 0                                                                          |
| Liczba par sigma, $L_{\text{p}\sigma}$                                        | 2                                                                       | 3                                                                          |
| Liczba przestrzenna, $L_{\text{p}}$                                           | 2                                                                       | 3                                                                          |
| Liczba par pi, $L_{\text{p}\pi}$                                              | 2                                                                       | 1                                                                          |
| Ładunek wypadkowy, q                                                          | 0                                                                       | -2                                                                         |
| Struktura przestrzenna                                                        | plaska - liniowa                                                        | plaska - trójkąt równoboczny                                               |
| Graficzne wyobrażenie struktury*                                              |                                                                         |                                                                            |
| Jako układ rdzeni i elektronów                                                | $[\text{C}+4], 2[\text{O}+6], 16e^-$                                    | $[\text{C}+4], 3[\text{O}+6], 24e^-$                                       |
| Jako układ rdzeni i elektronów wg konwencji rdzeń centralny-ligandy           | $[\text{C}+4], 2([\text{O}+6], 8e^-)$<br>$[\text{C}+4], 2(\text{O}-2)$  | $[\text{C}+4], 3([\text{O}+6], 8e^-)$<br>$[\text{C}+4], 3(\text{O}-2)$     |
| Schemat graficzny otoczenia poszczególnych rdzeni                             |                                                                         |                                                                            |
| Notacja prof. Górskiego                                                       | ${}^4_0\text{CO}_2$                                                     | ${}^{6-}_0\text{CO}_3^{2-}$                                                |
| Macierz ładunek rdzenia $Qr$<br>parametr Ez +<br>parametr Ez -<br>parametr Ev | $\begin{bmatrix} +4 & +12 \\ 4 & 0 \\ 0 & -4 \\ 0 & 16 \end{bmatrix}_0$ | $\begin{bmatrix} +4 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -4 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_{-2}$ |
| Stopnie utlenienia<br>$SU = (\Sigma Qr - Ev) / nr$                            | C: $(+4) - 0 = \text{IV}$<br>O: $[(+12) - 16] / 2 = -4/2 = -\text{II}$  | C: $(+4) - 0 = \text{IV}$<br>O: $[(+18) - 24] / 3 = -6/3 = -\text{II}$     |
| Wartościowość elektronowa, $LEW$<br>$= (\Sigma  q+Ez+  + \Sigma  Ez- ) / nr$  | C: $4+0 = \text{IV}$<br>O: $(0+4)/2 = 4/2 = \text{II}$                  | C: $4+0 = \text{IV}$<br>O: $(2+4)/3 = 6/3 = \text{II}$                     |

\* w anionie  $\text{CO}_3^{2-}$  długości wszystkich wiązań C-O są identyczne; pokazano jedną z 3 struktur rezonansowych [11]

Wprawdzie sumarycznie  $Ez = 0$ , lecz widzimy iż wartość zerowa jest skutkiem wzajemnie znoszących się wkładów od otoczenia ligandowego:  $Ez = (Ez+) + (Ez-) = 2 - 2 = 0$ . Obecność 4 elektronów walencyjnych w otoczeniu elektronowym rdzenia węgla ( $Ev = 4$ ) jest zgodna z zerowym stopniem utlenienia węgla w aldehydzie mrówkowym, ale stan chemiczny węgla jest inny niż w węglu pierwiastkowym, gdzie poszczególne wartości wynikają z braku otoczenia obcymi rdzeniami ( $Ez+ = Ez- = 0$ ,  $Ev = 4$ ).

Oto dla porównania opisy węgla pierwiastkowego  ${}^4_4\text{C}$  oraz cząsteczek  ${}^4_4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  ${}^4_4\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  oraz  ${}^4_4\text{CH}_4$ , gdzie stopnie utlenienia węgla wynoszą odpowiednio: 0, 0, IV oraz -IV:

$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \left[ \begin{array}{c} +4 \\ 0 \\ 0 \\ 4 \end{array} \right]_0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C} \quad 2 \text{ H} \quad 2 \text{ Cl} \\ \left[ \begin{array}{ccc} +4 & +2 & +14 \\ 2 & 2 & 0 \\ -2 & 0 & -2 \\ 4 & 0 & 16 \end{array} \right]_0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C} \quad 2 \text{ Br} \quad 2 \text{ Cl} \\ \left[ \begin{array}{ccc} +4 & +14 & +14 \\ 4 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -2 \\ 0 & 0 & 16 \end{array} \right]_0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C} \quad 4 \text{ H} \\ \left[ \begin{array}{cc} +4 & +4 \\ 0 & 4 \\ -4 & 0 \\ 8 & 0 \end{array} \right]_0 \end{array}$$

Tabela 3. Charakterystyka strukturalna i elektronowa drobin  $\text{SO}_3^{2-}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ .

| Drobina                                                                                                                                           | $\text{SO}_3^{2-}$                                                                                   | $\text{SO}_4^{2-}$                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Liczba elektronów walencyjnych, $L_{\text{wal}} = \sum E_v$                                                                                       | $6 + 3 \cdot 6 + 2 = 26$                                                                             | $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$                                                                             |
| Liczba wolnych par elektronowych rdzenia centralnego, $L_{\text{wpE}}$                                                                            | 1                                                                                                    | 0                                                                                                    |
| Liczba par sigma, $L_{\text{p}\sigma}$                                                                                                            | 3                                                                                                    | 4                                                                                                    |
| Liczba przestrzenna, $L_p$                                                                                                                        | 4                                                                                                    | 4                                                                                                    |
| Liczba par pi, $L_{\text{p}\pi^*}$                                                                                                                | 0                                                                                                    | 0                                                                                                    |
| Ładunek wypadkowy, $q$                                                                                                                            | -2                                                                                                   | -2                                                                                                   |
| Struktura przestrzenna                                                                                                                            | piramida trygonalna                                                                                  | tetraedr                                                                                             |
| Graficzne wyobrażenie struktury**                                                                                                                 |                                                                                                      |                                                                                                      |
| Jako układ rdzeni i elektronów                                                                                                                    | $[\text{S}+6], 3[\text{O}+6], 26e^-$                                                                 | $[\text{S}+6], 4[\text{O}+6], 32e^-$                                                                 |
| Jako układ rdzeni i elektronów wg konwencji rdzeń centralny-ligandy                                                                               | $([\text{S}+6], 2e^-), 3([\text{O}+6], 8e^-)$<br>$([\text{S}+6], 2e^-), 3(\text{O}-2)$               | $[\text{S}+6], 4([\text{O}+6], 8e^-)$<br>$[\text{S}+6], 4(\text{O}-2)$                               |
| Schemat graficzny otoczenia poszczególnych rdzeni                                                                                                 |                                                                                                      |                                                                                                      |
| Notacja prof. Górskiego                                                                                                                           | ${}^6_2\text{SO}_3^{2-}$                                                                             | ${}_0\text{SO}_4^{2-}$                                                                               |
| Macierz $\begin{bmatrix} \text{ładunek rdzenia } Q_r \\ \text{parametr } E_z + \\ \text{parametr } E_z - \\ \text{parametr } E_v \end{bmatrix}_q$ | $\begin{bmatrix} \text{S} & 3 \text{ O} \\ +6 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -4 \\ 2 & 24 \end{bmatrix}_{-2}$ | $\begin{bmatrix} \text{S} & 4 \text{ O} \\ +6 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -6 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-2}$ |
| Stopnie utlenienia $SU = (\sum Q_r - E_v) / nr$                                                                                                   | S: $(+6) - 2 = \text{IV}$<br>O: $(+18 - 24) / 3 = -6/3 = -\text{II}$                                 | S: $(+6) - 0 = \text{VI}$<br>O: $(+24 - 32) / 4 = -8/4 = -\text{II}$                                 |
| Wartościowość elektronowa, $LE_w = ( q + E_z +  +  E_z - ) / nr$                                                                                  | S: $4 + 0 = \text{IV}$<br>O: $(2 + 4) / 3 = 6/3 = \text{II}$                                         | S: $6 + 0 = \text{VI}$<br>O: $(2 + 6) / 4 = 8/4 = \text{II}$                                         |

\* nie uwzględniamy wiązań  $\pi_d$  [9]

\*\* pokazano jedną ze struktur rezonansowych, która oddaje równocześnie wszystkie wiązania S-O

Sumy wartości bezwzględnych w wierszach nr 2 i nr 3 w kolumnach dla danego rodzaju rdzeni, w przeliczeniu na 1 rdzeń, zgadzają się z wartościowościami elektronowymi tych pierwiastków w związkach: IV dla węgla oraz I dla wodoru, chloru i bromu. Różnice liczb w wierszu nr 1 i nr 4 dają odpowiednie stopnie utlenienia: C(IV), H(I), Cl(-I) i Br(-I).

Porównajmy elementy macierzy dla tlenu w cząsteczce HOF oraz w cząsteczce  $\text{O}_2$  i tlenie atomowym:

$$\begin{array}{ccc} \text{H} & \text{O} & \text{F} \\ \begin{bmatrix} +1 & +6 & +7 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \\ 0 & 6 & 8 \end{bmatrix}_0 & \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O} & \begin{bmatrix} +12 \\ 0 \\ 0 \\ 12 \end{bmatrix}_0 = 2 \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}_0 \end{array}$$

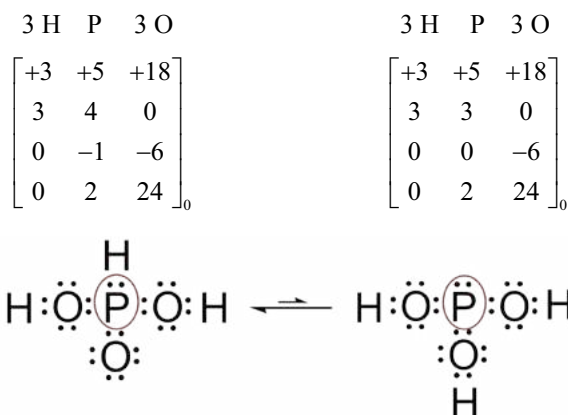
Wiemy, iż zerowy stopień utlenienia dla atomu związanego z atomem innego pierwiastka nie oznacza automatycznie identycznego otoczenia chemicznego

niż w czystym pierwiastku, lecz może być wynikiem wzajemnie znoszących się efektów od sąsiadujących atomów. Liczba  $E_v = 0$  dla tlenu atomowego oraz w cząsteczkach  $\text{O}_2$  i HOF świadczy o identycznym otoczeniu elektronowym rdzeni węgla. Występują jednak inne otoczenia ligandowe. Wartości parametrów  $E_z+$  i  $E_z-$  w drugim i trzecim rzędzie macierzy dla czystej substancji wynoszą zawsze 0 i oznaczają brak sąsiedztwa chemicznego ze strony rdzeni obcych pierwiastków. Niezerowe wartości tych liczb dla rdzenia w związku chemicznym są różne od zera wskazują właśnie na różnice w otoczeniu ligandowym, a zatem ostatecznie na odmienne otoczenie chemiczne.

W oryginalnym ujęciu prof. Górskiego nie są rozróżniane formy tautomeryczne. Rozważmy przypadek kwasu ortofosforowego(III), któremu odpowiada jeden wzór sumaryczny  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Notacja rozszerzona pozwala na rozróżnienie dwóch form, tj.  $\text{P}(\text{OH})_3$  oraz  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  (Rys. 3).

Dla dominującej formy o strukturze  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  rdzeń fosforu  $[\text{P}+5]$  jest związany bezpośrednio z 3 ligandami anionowymi, czyli ligandem tlenkowym oraz 2 grupami  $-\text{OH}$ , co daje łącznie wartość  $E_z+ = 4$  (wiersz nr 2), a także z 1 protonem, stąd  $E_z- = -1$  (wiersz nr 3). Dla formy  $\text{H}_3\text{PO}_3$  rdzeń fosforu jest związany bezpośrednio z 3 grupami  $-\text{OH}$ , zatem  $E_z+ = 3$ , zaś wobec braku wiązania fosfor-wodór  $E_z- = 0$ . Dla obu form kwasu sumaryczna wartość  $E_z = 3$  oraz stopień utlenienia fosforu wynosi III, identyczne liczby są jednak wynikiem innych uwarunkowań strukturalnych. Klasyfikacja morfologiczna prof. Górskiego operuje jednym wypadkowym parametrem  $E_z = 0$  dla fosforu, natomiast notacja rozszerzona pozwala wyeksponować dodatkową informację poprzez wyrażenie liczby  $E_z$  dwoma addytywnymi parametrami liczbowymi,  $E_z+$  oraz  $E_z-$ .

Pochodzenie tej samej wartości  $E_v = 2$  dla fosforu w obu formach kwasu również jest inne: w  $\text{H}_2\text{PHO}_3$  wynika ona z przypisania do rdzenia  $[\text{P}+5]$  2 elektronów od wiązania z rdzeniem wodoru  $[\text{H}+1]$ , natomiast



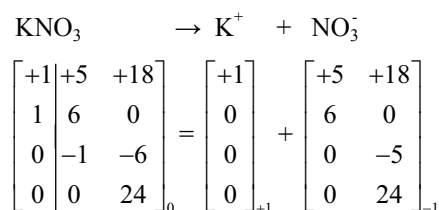
Rys. 3. Formy tautomeryczne kwasu ortofosforowego(III) – schemat graficzny otoczenia poszczególnych rdzeni w drobinach

w  $\text{H}_3\text{PO}_3$  odpowiada ona wolnej parze elektronowej przy rdzeniu  $[\text{P}+5]$ . W pierwszym przypadku fosfor wykorzystał wszystkie swoje elektrony do utworzenia wiązań, w drugim – tylko 3 z 5 elektronów. Odzwierciedlają to różne sumy wartości bezwzględnych w wierszach nr 2 i nr 3, spójne z wartościami elektronowymi fosforu: V w  $\text{H}_2\text{PHO}_3$  i III w  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

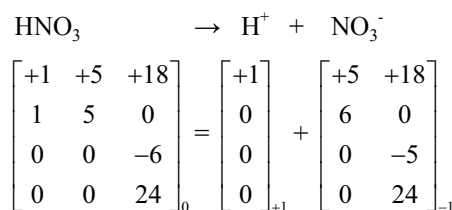
Notacja rozszerzona pozwala zobrazować wiązanie kowalencyjne z potencjalną tendencją do dysocjacji, zaś po odpowiedniej modyfikacji również formalnie uwzględnić oddziaływanie jonowe oraz odróżnić ten stan od układu rozdzielonych (zdysocjowanych) jonów, a zatem już nieoddziaływających. Na przykład, zapis wywodzący się ze wzoru sumarycznego  $\text{KNO}_3$  może funkcjonować w ujęciu niezależnych jonów po całkowitej dysocjacji macierzystej soli. Wtedy jedna macierz z indeksem ładunkowym  $q = +1$  dotyczy kationu  $\text{K}^+$  i opisuje rdzeń  $[\text{K}+1]$ , zaś druga macierz, z indeksem ładunkowym  $q = -1$  dotyczy jonu  $\text{NO}_3^-$ .

Z kolei w celu odnotowania, że oba rodzaje jonów oddziałują chemicznie w ramach jednostki formalnej soli w stanie stałym należałoby zapisać pojedynczą wspólną macierz z indeksem ładunkowym  $q=0$ . Konieczne jest jednak odróżnienie wiązania jonowego od połączonych kowalencyjnie struktur drobinowych. Aby oznaczyć symbolicznie połączenie jonowe, wprowadzamy pionową linię, oddzielającą kolumnę dla rdzenia potasu od kolumn pozostałych rdzeni, związanych ze sobą kowalencyjnie. Z powodu jonowej budowy soli, kationy potasu nie mogą być tym samym traktowane jako części drobin  $\text{NO}_3^-$ , toteż rdzeń azotu „widzi” dodatni ładunek jonu  $\text{K}^+$  jako oddzielne indywiduum, co wyraża liczba  $Ez = 1$ .

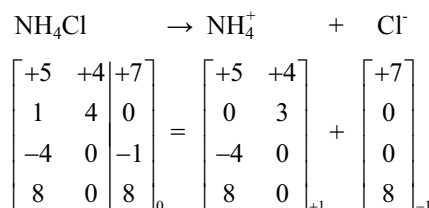
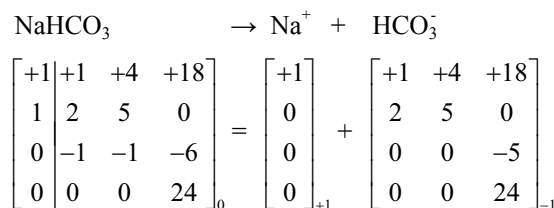
Porównajmy równania dysocjacji azotanu(V) potasu:



oraz dysocjacji kwasu azotowego(V):



Wobec braku wiązania jonowego w drobinie kwasu nie można mówić o gotowych jonach przeciwnego znaku w strukturze substancji. Stąd rdzeń azotu „widzi” proton nie jako samodzielny ładunek  $+1$ , ale poprzez wiązanie  $\text{H}-\text{O}-\text{N}$ , czyli ligand anionowy równoważny grupie  $\text{OH}(-1)$ . Z punktu widzenia azotu brak jest tu ligandu kationowego, więc liczba  $Ez = 0$ . Oczywiście wiedza o konkretnym typie wiązań chemicznych między rdzeniami i kolejności ich połączeń, która znajduje odzwierciedlenie liczbowe w poszczególnych elementach macierzy, pierwotnie pochodzi z danych empirycznych. Forma macierzy umożliwia zanotowanie informacji odnośnie składu i oddziaływań chemicznych oraz konstytucji układu oddziaływających rdzeni i elektronów. Oto inne przykłady dla substancji o budowie jonowej:



Reakcja dysocjacji heterolitycznej, typowa dla drobin lub jednostek formalnych potencjalnych elektrolitów, takich jak kwasy, wodorotlenki i sole, nie jest reakcją redoks, gdyż liczby  $E_v$  nie ulegają zmianom. W chwili rozpadu wiązań kowalencyjnych spolaryzowanych sumaryczny ładunek drobin, dotąd jedynie mniej lub bardziej arbitralnie przypisywany poszczególnym rdzeniom, rozdziela się jednoznacznie na mierzalne ładunki jonów przeciwnego znaku. Zmiana otoczenia ligandowego rdzeni po dysocjacji przejawia się poprzez zmiany liczb  $Ez$ , gdyż nieoddziałujące fragmenty jonowe znikają wzajemnie ze swojego otoczenia chemicznego.

Zauważmy przy tym, iż dla pierwotnie elektroobojętnego układu sumy liczb  $Ez+$  i  $Ez-$  zawierają informację o ładunkach potencjalnych jonów, na jakie może zdysocjować dany układ rdzeni drobin lub jednostki formalnej. Przykładowo: w macierzy opisującej  $\text{HNO}_3$  obliczymy sumę wartości w wierszach nr 2 i nr 3 w kolumnach dla rdzenia

azotu i 3 rdzeni tlenu łącznie – otrzymujemy w wyniku liczbę -1, która odpowiada ładunkowi układu tych rdzeni w postaci jonu  $\text{NO}_3^-$ , czyli pozostałemu po odłączeniu się rdzenia wodoru. W kolumnie dla rdzenia wodoru pojedyncza wartość  $Ez+ = 1$  jest z kolei ładunkiem protonu. W macierzy dla jednostki formalnej  $\text{NaHCO}_3$  suma liczb  $Ez+$  i  $Ez-$  dla rdzeni H, C i 3 rdzeni O równa jest -1 i wskazuje na ładunek anionu  $\text{HCO}_3^-$  po odrzuceniu rdzenia sodu jako kationu  $\text{Na}^+$ , dla którego  $Ez+ = 1$ .

## Podsumowanie

Klasyfikacja morfologiczna drobin profesora Andrzeja Wincentego Górskiego stanowi przejrzysty i spójny system opisu połączeń chemicznych i ich wzajemnych przekształceń w reakcjach chemicznych. Na potrzeby niniejszego artykułu dokonana została charakterystyka tej idei głównie w celu ukazania jej ogromnego potencjału dydaktycznego nie tylko na poziomie akademickim, gdzie była dotąd z powodzeniem stosowana, ale pod kątem wykorzystania w nauczaniu szkolnym. Zintegrowanie podejścia prof. Górskiego z obecnymi już w programie nauczania chemii podstawowymi pojęciami tej dziedziny, na których w dużej mierze się ono opiera, oraz z ugruntowanymi już w praktyce szkolnej sposobami opisu cząsteczek, np. metodą VSEPR, mogłoby stworzyć bardzo ciekawą perspektywę dydaktyczną.

Ponadto przedstawiona została autorska propozycja dalszego rozwinięcia ujęcia prof. Górskiego w postaci notacji macierzowej i rozszerzenia możliwości opisowych z punktu widzenia wszystkich rdzeni drobin. Notacja macierzowa oparta jest na wywodzącym się zarówno z klasyfikacji prof. Górskiego, jaki i metody VSEPR, obrazie drobin jako układu rdzeni i elektronów walencyjnych, a następnie na jego podziale na rdzenie równoważne chemicznie wraz z ich otoczeniem elektronowym. Umożliwia wygodne zapisywanie zastosowanego sposobu wyodrębniania rozłącznych podzbiorów w postaci: {[rdzeń],(jego elektrony walencyjne)}, określających realne lub formalne zespoły cząstek jako jednostki wyższej struktury. Możliwe jest rozpatrywanie podziału drobin z perspektywy różnych grup rdzeni i na różnym poziomie szczegółowości podziału oraz charakterystyki poszczególnych elementów strukturalnych drobin w ramach

przyjętego ujęcia. Relacje liczbowe między elementami macierzy są konsekwencją zasady zachowania ładunku.

Szersze wprowadzenie do dydaktyki szkolnej omówionych tu koncepcji i związanej z nimi metodyki opisu związków chemicznych być może pozwoliłoby na lepszą organizację treści chemicznych potrzebnych do opanowania przez uczniów poprzez położenie większego nacisku na poszukiwanie różnych prawidłowości oraz łączenie danych empirycznych i ich świadome systematyzowanie w miejsce głównie pamięciowego przyswajania izolowanych faktów i pojęć. Ponieważ zarówno oryginalne podejście prof. Górskiego, jak i jego rozszerzona wersja z notacją macierzową pozostają spójne z definicją stopnia utlenienia, mogą okazać się pomocne na lekcjach chemii także przy okazji omawiania reakcji redoks. Właśnie ten aspekt zastosowań klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego oraz zaproponowanego tu jej rozwinięcia będzie przedmiotem kolejnego artykułu.

Dr Mariusz Łukaszewski

## Literatura

- [1] A. Górski, *Współczesne systemy klasyfikacji związków chemicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4462/edition/4372>
- [2] A. Górski, *Chemia/tom I. Budowa i przemiany materii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4512/edition/4411>
- [3] A. Górski, *Chemia/tom II. Systematyka związków chemicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1977. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4513/edition/4412>
- [4] A. Górski, *Klasyfikacja pierwiastków i związków chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986.
- [5] A. Górski, *Morphological classification of chemical structural units*, Polish. J. Chem. 75 (2001) 159-207.
- [6] A. Górski, *Atomic core based periodic system of elements. A contradictory approach to the arbitrary 1–18 group numbering in the long form of atom based periodic system*, J. Chem. 79 (2005) 1435-1443.
- [7] A. Górski, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych i związków nieorganicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4387/edition/4333>
- [8] Z. Gontarz, A. Górski, *Jednopierwiastkowe struktury chemiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/94/edition/168>
- [9] Z. Gontarz, *Związki tlenowe pierwiastków bloku sp*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009.
- [10] S. Podsiadło, *Azotki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.
- [11] Z. Gontarz, J. Zachara, „Cząsteczki” związków nieorganicznych, *Chemia w Szkole*, 2005, nr 4, s. 6-12.
- [12] Autoprezentacja koncepcji prof. Górskiego, 2016. Dostępne online: [https://www.youtube.com/watch?v=QutwMabCw5c&ab\\_channel=Beata8Glenn3](https://www.youtube.com/watch?v=QutwMabCw5c&ab_channel=Beata8Glenn3)
- [13] K. Fajans, *Kwantowa teoria wiązania chemicznego*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa, 1991.
- [14] W. Kolos, *Chemia kwantowa*, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa 1986.
- [15] Pazdro K. M., *Chemia dla licealistów. Budowa materii w oczach chemika*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- [16] Pazdro K. M., Rola-Noworyta A., *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.

## Komputerowe przewidywanie syntezy nowych materiałów

Naukowcy z Uniwersytetu Tohoku zaprezentowali nowy sposób przewidywania syntezy nowych materiałów poprzez wymianę jonową. Metoda oparta na symulacjach komputerowych znacznie skraca czas i energię potrzebną do poszukiwania materiałów nieorganicznych.

Szczegóły ich badań opublikowano w kwietniowym wydaniu czasopisma *Chemistry of Materials*.

Metoda wymiany jonowej tworzy nowe materiały w stosunkowo niskich temperaturach. Jony z istniejących materiałów są wymieniane na jony o podobnym ładunku z innych materiałów, tworząc w ten sposób nowe substancje nieorganiczne. Niska temperatura syntezy umożliwia

otrzymanie związków, które nie byłyby dostępne w przypadku zwykłej metody reakcji wysokotemperaturowej.

Na razie badania dotyczyły symulacji komputerowych i obejmowały badanie potencjału reakcji wymiany jonowej pomiędzy trójskładnikowymi tlenkami typu wrcytu a halogenkami/azotanami w 42 kombinacjach. Następnie naukowcy zweryfikowali symulację poprzez rzeczywiste eksperymenty, potwierdzając zgodność pomiędzy symulacją i eksperymentami we wszystkich 42 kombinacjach.

[https://www.sciencedaily.com/news/matter\\_energy/chemistry/](https://www.sciencedaily.com/news/matter_energy/chemistry/)

# Czerwono i niebiesko

## Dwubarwna chemiluminescencja

Marek Ples

**C**hemia stanowi fascynującą, a zarazem niezwykle istotną dziedzinę w naszym życiu. W powszechnej opinii niestety jednak opanowanie zawilości – czy nawet podstaw – tej nauki może stanowić poważne wyzwanie, graniczące nieomal z niemożliwością.

W rzeczywistości, podróż przez królestwo chemii jest pełna przeszkód, poczynając od odkodowania enigmatycznego języka równań chemicznych, a skończywszy na borykaniu się z naturą struktur atomowych i molekularnych – nieuchwytną, bo tak różną od wszystkiego, z czym spotykamy się na co dzień w makroświecie. Wielu adeptów czuje się zniechęconych przez ogromną ilość informacji do przyswojenia i pozornie niekończącą się serię wzorów, które trzeba zapamiętać. Jednakże, pośród tych trudności kryje się skarbnica fascynujących zjawisk, które czekają, aby zostać poznane.

Mimo początkowych trudności, zagłębianie się w tajniki chemii może być naprawdę satysfakcjonującym przedsięwzięciem. Ujawnia ona mechanizmy działania nie tylko tych najmniejszych drobin, z których sami jesteśmy zbudowani, ale też całego wszechświata, oferując wgląd w fundamentalne zasady rządzące materią i energią. Ponadto, zrozumienie chemii umożliwia podejmowanie świadomych decyzji w różnych aspektach życia, choćby poprzez rozpoznawanie i dobór składników żywieniowych.

Jednym z bardzo wielu fascynujących fenomenów chemicznych jest chemiluminescencja, czyli zbiorcze określenie na grupę reakcji, podczas których światło powstaje bez wystąpienia przyczyny termicznej. Znamy wiele przykładów takich procesów, ale w ich czasie dochodzi zwykle do emisji światła o jednej, konkretnej barwie. Możliwe jest jednak skonstruowanie układu reakcyjnego, który pozwala na wytworzenie światła o dwóch barwach i to pochodzących z przeciwnych krańców widma: czerwonej i niebieskiej [1].

### Czego potrzebujemy?

Potrzebujemy kilkunastu substancji chemicznych wymienionych na poniższej liście. Są to:

- aldehyd mrówkowy  $\text{CH}_2\text{O}$  (wodny roztwór 40%, czyli formalina),
- luminol  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ ,
- nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  (wodny roztwór 30%, czyli perhydrol),
- pirogalol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ,
- węglan potasu  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,
- wodorotlenek sodu  $\text{NaOH}$ .

Aldehyd mrówkowy, znany również jako metanal lub formaldehyd, jest najprostszym aldehydem (Rys. 1). Jest to bezbarwny gaz o charakterystycznym, drażniącym zapachu. Jego cząsteczka składa się z atomu węgla połączonego z dwoma atomami wodoru oraz grupą funkcyjną  $-\text{CHO}$ . Jest jednym z najważniejszych związków organicznych, stosowanym powszechnie jako prekursor w syntezie wielu innych substancji chemicznych.

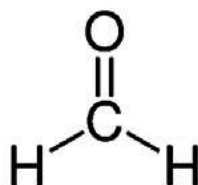
Aldehyd mrówkowy ma szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Jest wykorzystywany do produkcji żywic, mas plastycznych, barwników, a także jako środek konserwujący w kosmetykach i środkach czystości (dziś już stosunkowo rzadko).

Ze względu na swoje właściwości bakteriobójcze, aldehyd mrówkowy jest używany do dezynfekcji oraz konserwacji próbek biologicznych. Jest także stosowany w produkcji środków do utrwalania tkanin oraz w przemyśle papierniczym.

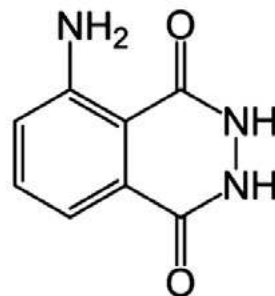
Należy jednak zaznaczyć, że formaldehyd jest substancją toksyczną i drażniącą. Długotrwałe narażenie na działanie tej substancji może powodować podrażnienie dróg oddechowych, problemy skórne oraz być czynnikiem ryzyka wystąpienia niektórych chorób, w tym nowotworów.

Luminol, a właściwie 5-amino-2,3-dihydro-1,4-ftalazy-nodion (Rys. 2), jest organicznym związkiem chemicznym o znaczących właściwościach fluorescencyjnych i chemiluminescencyjnych. W środowisku wodnego roztworu o odczynie alkalicznym, w wyniku reakcji z nadtlaniem wodoru w obecności katalizatora, takiego jak np. specyficzne związki żelaza, luminol emituje niebieskie światło o długości fali około 425 nm.

Luminol znalazł szerokie zastosowanie w kryminalistyce jako środek do detekcji krwi, ze względu na zdolność do wykrywania nawet minimalnych ilości hemoglobiny. Podczas reakcji z hemoglobiną, luminol ulega aktywacji (według terminologii używanej przez śledczych), emitując charakterystyczne światło, które można zarejestrować za pomocą urządzeń do obrazowania światła widzialnego,



Rys. 1 – Wzór strukturalny aldehydu mrówkowego



Rys. 2 – Wzór strukturalny luminolu

np. fotografię o wydłużonym czasie otwarcia migawki. Ta technika, znana jako test luminolowy, jest często wykorzystywana przez organy ścigania w celu odkrycia śladów krwi na miejscu zbrodni.

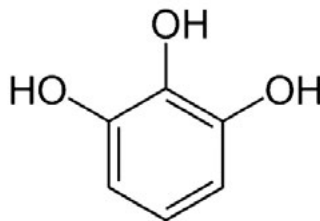
Poza wspomnianym zastosowaniem, luminol jest także wykorzystywany w badaniach biologicznych do wizualizacji obecności różnego rodzaju substancji utleniających lub – nawet częściej – mogących być katalizatorami jego utleniania. Nie dziwi też, że ten chemiluminofor bywa stosowany w chemii analitycznej jako wskaźnik do wykrywania obecności jonów żelaza.

Luminol – czy to wolny, czy w postaci np. chlorowodoru – ma zwykle postać proszku o barwie od kremowej, przez żółtą, aż do jasnobrązowej (Fot. 1).

Luminol nie jest może jakimś specjalnie drogim odczynnikiem, ale bywa trudnodostępny w szkolnych czy uczelnianych pracowniach. Ten pożądaný odczynnik może być jednak w niezbyt skomplikowany sposób wyprodukowany w warunkach nawet stosunkowo prymitywnego laboratorium. W jednym z poprzednich numerów „Chemii w Szkole” opisałem opracowaną przeze mnie metodę otrzymywania luminolu z wykorzystaniem powszechnie dostępnych i tanich odczynników, przy czym jako surowiec wyjściowy zastosowałem zużyte rękawiczki laboratoryjne [2]. Jak więc widać, dla chcącego nie ma nic trudnego. Miejmy jednak na uwadze, że toksyczność luminolu nie została dokładnie zbadana i podejrzewa się go o własności rakotwórcze i alergogenne. Dlatego przy pracy z tą substancją konieczna jest ostrożność.

Pirogalol, czyli 1,2,3-trihydroksybenzen, jest organicznym związkiem chemicznym należącym do grupy fenoli, o charakterze aromatycznym. Jego struktura chemiczna obejmuje trzy grupy hydroksylowe przyłączone do pierścienia benzenowego (Rys. 3). Naturalnie występuje w niektórych roślinach.

W medycynie pirogalol znany jest ze swoich właściwości przeciwzapalnych i przeciwutleniających. Badania na-



Rys. 3 – Wzór strukturalny pirogalolu

ukowe wykazały jego potencjał w leczeniu stanów zapalnych skóry oraz chorób dermatologicznych. Mechanizm działania pirogalolu opiera się na zdolności do hamowania aktywności enzymów odpowiedzialnych za procesy zapalne oraz neutralizacji reaktywnych form tlenu, chroniąc tym samym komórki przed stresem oksydacyjnym [3].

Ponadto, pirogalol jest wykorzystywany w przemyśle farmaceutycznym do produkcji leków o działaniu przeciwbakteryjnym oraz w syntezie niektórych barwników stosowanych w przemyśle tekstylnym. Stosowany również sporadycznie w dermatologii jako lek o działaniu złuszczeniowym (w leczeniu łuszczycy, głównie jako maści oraz roztwory spirytusowe). Występuje pod farmaceutyczną nazwą *Pyrogallolum* lub synonimicznie *Acidum pyrogallicum*.

Dawniej pirogalol był wykorzystywany dosyć powszechnie jako wywoływacz w fotografii, jako absorbent w analizie gazowej (w alkalicznym roztworze silnie pochłania tlen z powietrza) oraz jako składnik farb do włosów. Możliwe działanie mutagenne omawianej substancji powoduje, że jego wykorzystanie w dziedzinach, gdzie dochodzi do bezpośredniego kontaktu tego związku z organizmem ludzkim jest ograniczane.

Jeśli chodzi o pozostałe substancje, to nie są one toksyczne, ale musimy pamiętać o innych niebezpieczeństwach, jak choćby o tym, że wodne roztwory wodorotlenku sodu i nadtlenu wodoru są silnie żrące, przez co konieczne jest stosowanie odpowiednich środków ochrony indywidualnej.

## Eksperyment

Mając potrzebne substancje możemy przystąpić do przeprowadzenia właściwego eksperymentu-pokazu. W tym celu musimy przygotować na świeżo roztwór rozpuszczając w 40 cm<sup>3</sup> wody destylowanej po kolei 0,8 g wodorotlenku sodu, 5 mg luminolu, 25 g węglanu potasu, a po rozpuszczeniu tych składników jeszcze 1 g pirogalolu i 10 cm<sup>3</sup> 40% roztworu aldehydu mrówkowego. Doprowadzenie roztworu do jednorodności może wymagać intensywnego mieszania. Tak przygotowany płyn ma tak głęboką czerwoną barwę, że jest on prawie czarny (Fot. 2). Jak widać, roztwór intensywnie plami nawet szkło.

Roztworu nie można długo przechowywać ani mieszać go w sposób wprowadzający pod powierzchnię cieczy dużą ilość pęcherzyków powietrza, ponieważ duża część pirogalolu może wtedy ulec przedwczesnemu utlenieniu.

Bardzo ważne jest, aby doświadczenie prowadzić na zewnątrz lub pod sprawnie działającym wyciągiem, ponieważ w jego czasie dochodzi do uwalniania dużych ilości gazowego formaldehydu, który – jak już wiemy – ma działanie toksyczne i drażniące.



Fot. 1– Luminol zsyntetyzowany przez autora



Fot.2 – Przygotowany roztwór

Roztwór umieszczamy następnie na dnie dużego naczynia o szerokiej szyjce – w tym przypadku odpowiednia jest zlewka o pojemności co najmniej około 1 dm<sup>3</sup>. Osobno odmierzymy też 40 cm<sup>3</sup> perhydrolu (Fot. 3).

Po przygotowaniu wlewamy szybko perhydrol do czerwonego roztworu w zlewce i mieszamy kilkoma kolistymi ruchami całego naczynia. Dalszych obserwacji dokonujemy po zaciemnieniu pomieszczenia.

Już po chwili możemy zaobserwować, że ciecz na dnie naczynia zaczyna emitować niezbyt silne, ale wyraźnie widoczne światło o barwie czerwonej (Fot. 4A). Reakcja zachodzi stosunkowo spokojnie; uwalniane są niewielkie ilości gazu, ale nie dochodzi do spienienia. Etap emisji czerwonego światła trwa kilka-kilkanaście sekund (w zależności od temperatury początkowej), po czym świecenie zanika, a jednocześnie roztwór zaczyna się silnie pienić i rozpoczyna się emisja niebieskiego światła – przez krótką chwilę można więc obserwować



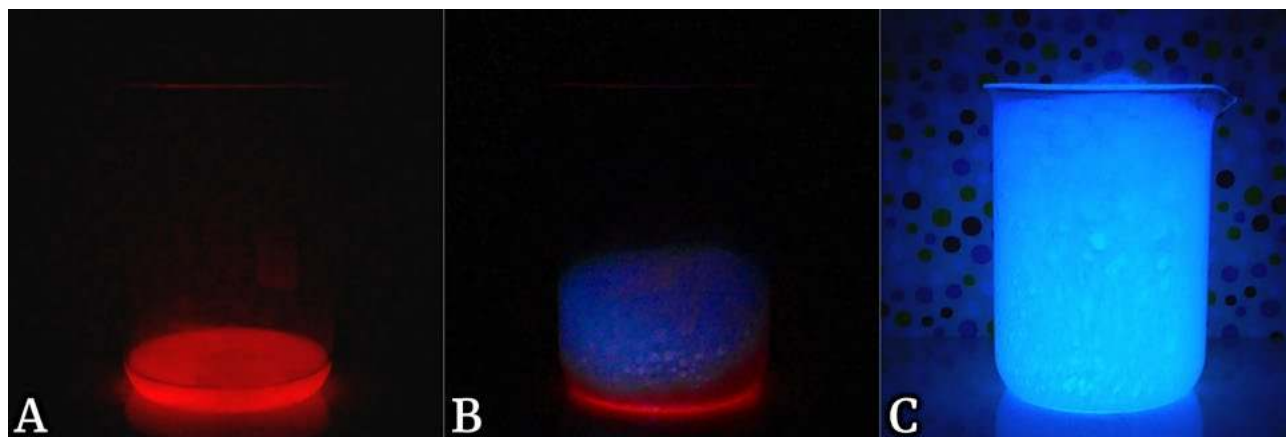
Fot. 3 – Gotowy zestaw doświadczalny

roztwór świecący jednocześnie w dwóch barwach: przy dnie na czerwono, powyżej na niebiesko (Fot. 4B). Następnie barwa czerwona zanika, roztwór rozbłyśnie jasnym niebieskim światłem, a także pieni się i rozgrzewa prawie do wrzenia (Fot. 4C). Na tym etapie dochodzi do uwolnienia szczególnie dużych ilości silnie drażniących gazów – stąd konieczność stosowania wyciągu lub prowadzenia doświadczenia na zewnątrz.

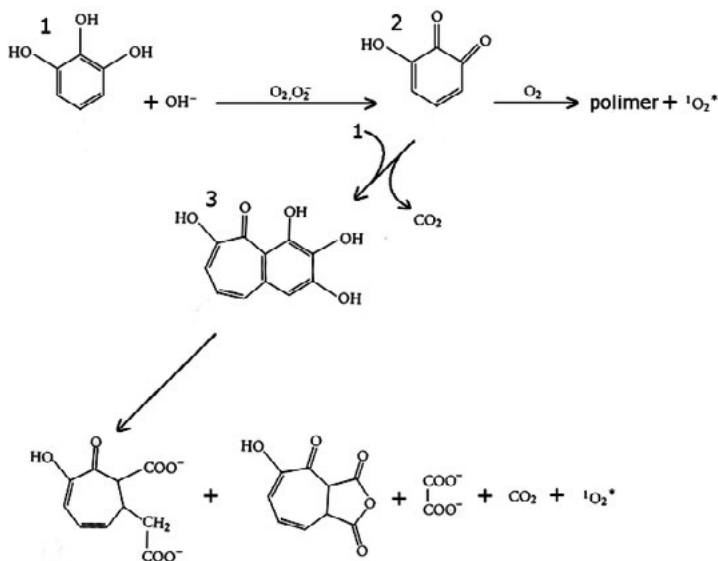
Emisja światła zanika po pewnym czasie, a roztwór stygnie. Po reakcji ciecz jest prawie bezbarwna.

### Wyjaśnienie

Mamy tu do czynienia właściwie z dwiema reakcjami: za emisję światła czerwonego odpowiada reakcja opisana po raz pierwszy przez Trautza i Schorigina na początku XX wieku, natomiast niebieskie powoduje reakcja utleniania luminolu [4] [5].



Fot. 4 – Chemiluminescencja opisanego układu; A – etap pierwszy (czerwona chemiluminescencja), B – etap przejściowy (dwubarwna chemiluminescencja: czerwona i niebieska), C – etap ostatni (niebieska chemiluminescencja, silne pienie się roztworu)



Rys. 4 – Uproszczony schemat reakcji Trautza-Schorigina, dodatkowy opis w tekście

Jeśli chodzi o reakcję Trautza-Schorigina, to ulegają jej właśnie polifenole, do których należy m.in. pirogalol. Są to związki zawierające co najmniej dwie grupy hydroksylowe związane bezpośrednio z atomami węgla w pierścieniu aromatycznym.

Reakcję tę w uproszczeniu można opisać stosując schemat reakcji widoczny na Rys. 4 [6].

Pirogalol **1** w alkalicznych warunkach w obecności aldehydu mrówkowego zostaje utleniony do postaci ortocchinonu **2**. Dalej reakcja może iść dwoma odmiennymi szlakami: ortocchinon w przypadku dostępności tlenu szybko polimeryzuje lub reaguje z kolejną cząsteczką nieprzereagowanego wcześniej pirogalolu, co daje w wyniku niestabilną w opisanych warunkach purpurogalinę **3**. W obu szlakach reakcyjnych jednym z końcowych produktów jest tlen singletowy  $^1\text{O}_2$ .

Stanem podstawowym tlenu  $\text{O}_2$  jest stan trypletowy  $^3\text{O}_2$  o dwóch niesparowanych elektronach, a więc właściwie będący rodnikiem. Tlen singletowy  $^1\text{O}_2$ , jako występujący w stanie o wyższej energii jest nietrwały i może ulegać spontanicznemu przekształceniu do tlenu trypletowego  $^3\text{O}_2$ . Różnica energii, równa 94,3 kJ/mol musi więc zostać oddana do środowiska. Tutaj dzieje się to na sposób emisji promieniowania elektromagnetycznego o długości fali  $\lambda = 1270$  nm. Może to wydać się zaskakujące, ponieważ promieniowanie o tej długości fali leży w zakresie podczerwieni i oczywiście nie jest widzialne dla naszych oczu. My natomiast obserwujemy przecież tutaj światło widzialne. Sądzi się, że w czasie doświadczenia koncentracja powstającego tlenu singletowego jest na tyle duża, że w momen-

tach zderzeń dwóch jego cząsteczek dochodzi do emisji fali elektromagnetycznej o dwukrotnie większej energii ( $\lambda = 634$  nm). Takie promieniowanie jest już doskonale widoczne jako światło o pięknej, czerwonej barwie [7].

Co ciekawe, opisanej reakcji może ulegać wiele polifenoli i ich pochodnych, np. naturalnie występujące w herbacie (zwłaszcza zielonej) pochodne katechiny  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , w tym galusan epigallokatechiny  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ . Pomysłowy chemik – jak się okazuje – może więc zmusić do chemiluminescencji nawet zieloną herbatę [8].

Jeśli chodzi o luminol, to musimy pamiętać, że w silnie zasadowym roztworze podlega on tautomerizacji keto-enolowej, a więc w układzie reakcyjnym będzie występował zarówno w formie ketonowej, gdzie elektryczny ładunek ujemny jest zlokalizowany na atomach azotu, jak i enolowej, w której ten ładunek jest zgromadzony na atomach tlenu. Obie formy istnieją w stanie równowagi dynamicznej, w sposób ciągły przechodząc jedna w drugą. Dalszej reakcji ulega bardziej reaktywna forma enolowa. Zostaje ona utleniona przez nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$ , czego produktem jest cykliczny nadtlenek (zwykle wymaga to dodatkowego katalizatora, w opisanych warunkach nie jest on jednak konieczny). Z racji istnienia w jego strukturze mostku nadtlenkowego związek ten jest nietrwały. Dochodzi do spontanicznego rozpadu do cząsteczki azotu  $\text{N}_2$  oraz 3-aminofalanu w stanie wzbudzonym, który przechodząc do stanu podstawowego emituje światło o długości fali odpowiadającej obserwowanej niebieskiej barwie.

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] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2001, str. 156-158
- [2] Ples M., *Pomocna dłoń chemii w rękawiczkach: synteza luminolu z odpadów*, Chemia w Szkole, 5 (2023), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 32-41
- [3] Fiege H., Heinz-Werner V., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.-J., Garbe D., Paulus W., *Phenol Derivatives*, w: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, 2002
- [4] Trautz M., *Über neue Lumineszenzerscheinungen*, Zeitschrift für wissenschaftliche photographie, photophysik und photochemie, 1904, 2, str. 217-223
- [5] Ples M., Chemiluminescencja luminolu katalizowana żelazicyjankiem, dostępne online: <https://weirdscience.eu/Chemiluminescencja%20luminolu%20aktywowana%20%C5%BCelazicyjankiem.html> [dostęp: 23.04.2024]
- [6] Evmiridis N. P., Vlessidis A. G., Thanasoulas N. C., *Chemical Analysis through CL-Detection Assisted by Periodate Oxidation*, Bioinorganic Chemistry and Applications, 2007
- [7] Laing M., *The Three Forms of Molecular Oxygen*, Journal of Chemical Education, 1989, 66 (6), str. 453-455
- [8] Ples M., *Calkiem niezwykła herbatka*, Chemia w Szkole, 4 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-9

## W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Lignany – roślinne polifenole
- Amoniak i sole amonowe – część 2
- Reakcje redoks

## Śladami Marii Skłodowskiej-Curie we Włoszech

Marcin Górecki, Agnieszka Stefaniak-Hrycko

*Właśnie minęło 20 lat od momentu wstąpienia Polski do Unii Europejskiej. W tym okresie nasz kraj stał się integralną częścią europejskiego krajobrazu politycznego, gospodarczego i naukowego. W kontekście tego jubileuszu warto przypomnieć jedną z najwybitniejszych postaci, która już od ponad 125 lat reprezentuje Polskę w świecie: profesor Marię Skłodowską-Curie, laureatkę dwóch Nagród Nobla – z fizyki w 1903 r. i chemii w 1911 r.*

Maria Skłodowska-Curie, dzięki swoim przełomowym osiągnięciom w dziedzinie fizyki i chemii (1898 r.: odkrycie radu i polonu), jest symbolem nie tylko wyjątkowej siły i determinacji, ale także ikoną emancypacji. Jako pierwsza kobieta-doktor nauk fizycznych (1903 r.) i pierwsza kobieta-profesor na paryskiej Sorbonie (1906 r.), Maria Skłodowska-Curie stała się symbolem równości płci i wolności naukowej – wartości, które stanowią fundament europejskich ideałów.

To nikt inny tylko Polka, Europejka, która poprzez swoje liczne aktywności naukowe, będące pokłosiem przełomowych badań nad promieniotwórczością naturalną i jej zastosowań w medycynie, ukształtowała również pewien styl uprawiania nauki. Noblistka była propagatorką współprac naukowych, wyjazdów badawczych i szkoleń oraz gorącą zwolenniczką swobodnego przemieszczania się naukowców. Jej własna mobilność była esencją jej sukcesu.

Przez lata podróżowała między Francją, Polską i innymi krajami, prowadząc badania, uczestnicząc w konferencjach naukowych i nawiązując kontakty z innymi naukowcami. Niewątpliwie można stwierdzić, że to właśnie dzięki takiemu połączeniu badań naukowych ze współpracami międzynarodowymi, była w stanie osiągnąć tak wiele i to na tylu pozornie niezwiązanych ze sobą płaszczyznach.

W paryskim Instytucie Radowym po I wojnie światowej gościła wielu

zagranicznych badaczy, w tym młodych naukowców, kształcąc w ten sposób kolejne pokolenia badaczy, które angażowały się w prace nad rozwojem chemii jądrowej i jej zastosowań – dziedziny, która powstała dzięki odkryciom małżonków Curie. W tym kontekście należy zaznaczyć, że ich najstarsza córka – Irena, wspólnie z mężem Fryderykiem Joliot, odkryła promieniotwórczość sztuczną, prowadząc w Instytucie Radowym prace z polonem (Po). Za to osiągnięcie małżeństwo zostało odznaczone w 1935 r. Nagrodą Nobla z chemii.

W 1996 r. Komisja Europejska na cześć naszej noblistki stworzyła grupę programów wspierających mobilność naukowców na różnych etapach kariery (początkowo były to programy pod nazwą *Marie Curie Actions*, od 2014 r. nazwane *Marie Skłodowska-Curie Actions*). Granty te finansują badania oraz szkolenia prowadzone w Europie, jak i w krajach pozaeuropejskich, umożliwiając instytucjom rozwój ich kadry, poprzez zatrudnianie naukowców i ich udział w ambitnych międzynarodowych projektach badawczo-szkoleniowych.

Pod koniec pierwszej wojny światowej w Instytucie Radowym w Paryżu zaczęło brakować radu (Ra), który był używany również do zbierania „znad niego” radonu (Rn) – gazu, który unosi się nad próbką radu z powodu

jej naturalnego, postępującego rozpadu ( $Ra_{(s)} \rightarrow Rn_{(g)} + \alpha$ ). Radon, dzięki inicjatywnie Marii, był używany w szpitalach na froncie wojennym do leczenia trudno gojących się ran, blizn i innych powierzchownych uszkodzeń skóry rannych żołnierzy. Dlatego w lipcu 1918 r. noblistka zdecydowała się odwiedzić Włochy, aby znaleźć nowe źródła pierwiastków promieniotwórczych, które można byłoby bez przeszkód przetransportować do Francji. Podróż badawcza po Włoszech latem 1918 r. (30.07. – 19.08.1918 r.) jest prawdopodobnie najmniej znaną podróżą ze wszystkich, które odbyła noblistka, choć trwała aż trzy tygodnie. Z uwagi na wciąż trwającą w Europie wojnę, noblistka poruszała się praktycznie incognito.

Jak przebiegała wyprawa badawcza po Włoszech w tak trudnym dla Europy okresie? Jakie miejsca odwiedziła noblistka? Czy była również zainteresowana zwiedzaniem atrakcji turystycznych? Jak zapamiętali ją Włosi?

Kilka miesięcy temu, dzięki pierwszej wspólnej inicjatywie Stacji Naukowej PAN w Rzymie (Agnieszka Stefaniak-Hrycko), Instytutu Chemii Organicznej PAN w Warszawie (prof. Marcin Górecki), Uniwersytetem w Pizie (prof. Lorenzo Di Bari, prof. Valentina Domenici) został przygotowany polsko-włoski krótkometrażowy



Kadr z filmu dokumentalnego pt. „Maria Skłodowska-Curie we Włoszech w poszukiwaniu radu” dostępny w serwisie YouTube (od lewej: dr hab. Marcin Górecki, prof. Gaetano Angelici, prof. Lorenzo Di Bari, Agnieszka Stefaniak-Hrycko).

film dokumentalny w reżyserii Pawła Cichońskiego pt. „*Maria Skłodowska-Curie we Włoszech w poszukiwaniu radu*”, który opisuje szczegółowo tę niezwykłą podróż. 25-minutowy obraz opowiada szczegółowo o tym mało znanym fakcie biograficznym z życia naszej noblistki i przedstawia nie tylko szlak samej wizyty po Italii przed ponad 105-u laty, ale zarysowuje także społeczne aspekty podróży badaczki oraz jej dalszy wpływ na politykę naukową Włoch. Nawiązane wówczas kontakty naukowe przyczyniły się we Włoszech do intensyfikacji badań nad zjawiskiem radioaktywności i miały bezpośredni wpływ na powstanie kilka lat później Katedry Fizyki Teoretycznej na Uniwersytecie „La Sapienza” w Rzymie, prowadzonej przez Enrico Fermiego – przyszłego laureata Nagrody Nobla (1938 r.).

Niezwykle istotnym elementem prezentowanego obrazu są unikalne materiały źródłowe, publikacje i miejsca, które zostały zaprezentowane po raz pierwszy szerszej publiczności. Kompozycja dokumentu została tak pomyślana, aby „przy okazji” zapewnić widzom również możliwość odbycia krótkiego spaceru po dzisiejszej Warszawie w poszukiwaniu śladów noblistki.

Film ten powstał również w tożsamej włoskiej i angielskiej wersji językowej. Materiały te znajdują się nieodpłatnie na oficjalnym kanale YouTube **Polskiej Akademii Nauk** (@PolskaAkademiaNauk).

Link do wersji polskiej filmu: <https://www.youtube.com/watch?v=t6bzldgvzhY>

Materiał ten może stanowić ciekawą pomoc dydaktyczną na lekcji chemii, gdyż opowiada również o podstawach samego zjawiska promieniotwórczości naturalnej, odkryciu polonu i radu – dwóch pierwiastków chemicznych, których poznanie stanowiło kamień milowy w historii nauki.

dr hab. inż. Marcin Górecki

Kierownik Pracowni Spektroskopii Optycznej i X-Ray,  
Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie

Agnieszka Stefaniak-Hrycko

Dyrektorka Stacji Naukowej PAN w Rzymie

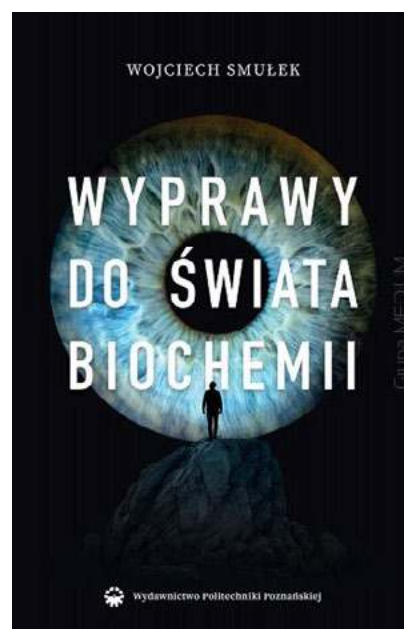
## Recenzja książki autorstwa Wojciecha Smułka pod tytułem: „Wyprawy do świata biochemii”

W roku 2023 nakładem Wydawnictwa Politechniki Poznańskiej ukazała się książka autorstwa doktora Wojciecha Smułka pod tytułem „Wyprawy do świata biochemii”. Książka liczy nieco ponad 120 stron i jest adresowana do wszystkich ciekawych wiedzy czytelników. Autor książki podjął się niezwykle trudnego zadania stworzenia książki popularnonaukowej wprowadzającej czytelnika w świat biochemii.

Biochemia jest niezwykle obszerną, interdyscyplinarną dziedziną wiedzy, której pełne zrozumienie jest niezwykle trudne. Dodatkowo poszczególne działy biochemii posługują się często specyficznym językiem oraz nomenklaturą, co dodatkowo komplikuje zrozumienie omawianych zagadnień. Jednakże autor omawianej książki okazał się doskonałym tłumaczem z języka naukowego na barwny język powszechny. Co więcej w opisie skomplikowanych procesów biochemicznych posługuje się różnego rodzaju trafnymi porównaniami do życia codziennego. Z tego też powodu „Wyprawy do świata biochemii” czyta się łatwo, a omawiane zagadnienia absorbujemy przy tak zwanej okazji (absorpcja-zjawisko pochłaniania jednej substancji w całą objętość innej substancji :)).

Pod względem organizacji treści omawiana książka jest podzielona na 10 rozdziałów, wśród których są „pozycje obowiązkowe” w biochemii, takie jak cukry, białka, kwasy nukleinowe, cykl Krebsa, ale również bardzo ciekawe rozdziały poświęcone biochemii zmysłu wzroku, smaku czy w końcu chemii procesów zachodzących w czasie przetwarzania żywności.

Tekstowi towarzyszy, niestety stosunkowo niewielka liczba ręcznie rysowanych schematów i rysunków obrazujących niektóre omawiane procesy i cząsteczki. Moim zdaniem rysunków powinno być więcej, ponieważ



powszechnie wiadomo, iż człowiek łatwiej przyswaja obraz niż tekst.

Dobór prezentowanego materiału jest oczywiście w gestii autora, ale w mojej ocenie, aby jeszcze ułatwić czytelnikowi zrozumienie głównych idei biochemii, można by pominąć niektóre mniej potrzebne informacje. Przykładem może być zaprezentowanie listy klas enzymów wraz z opisami ich funkcji.

Bardzo mocną stroną omawianej książki jest rzetelność podawanych informacji i praktycznie brak błędów, a dosłownie kilka nieścisłości zauważonych w tekście wynika prawdopodobnie z chęci maksymalnego uproszczenia tekstu.

Reasumując, podstawową zaletą „Wyprawy do świata biochemii” jest rzetelność przedstawionych informacji i barwność narracji. Lektura książki z pewnością sprawi czytelnikom mnóstwo satysfakcji i być może zachęci do dalszego poszerzenia wiedzy o biochemii.

Dr hab. Piotr Piątek

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego



## Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

70. Krajowa Olimpiada Chemiczna  
Etap III

## Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Kinetyka bez równań różniczkowych i całek**

Dla reakcji pierwszego rzędu klasyczny sposób obliczeń to rozwiązanie równania różniczkowego:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

gdzie współczynnik  $k$  jest stałą szybkości tej reakcji,  $[A]$  jest stężeniem substratów, a „ $a$ ” jest współczynnikiem stechiometrycznym. Załóżmy dla uproszczenia  $a = 1$ , aby otrzymać zależność:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Dokładne rozwiązanie tego równania wymaga całkowania, ale sprawdźmy, czy możemy uzyskać bez całkowania przybliżone rozwiązanie. Przekształcając powyższe równanie otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A]$$

Założmy, że interesuje nas czas, w którym stężenie początkowe  $[A]_0$  spada do połowy wyjściowej wartości. Dla takiego przypadku zapiszmy równanie wyrażające zmianę stężenia związku A:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -\frac{[A]_0}{2}$$

Oszacujmy stężenie związku A w połowie tej zmiany jako zwykłą średnią arytmetyczną stężenia początkowego oraz stężenia o połowę niższego:

$$[A] = \frac{1}{2} \left( [A]_0 + \frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{3}{4} [A]_0$$

Podstawmy otrzymane wartości  $d[A]$  oraz  $[A]$  do równania na  $dt$ :

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{3[A]_0}{4} \right)} \left( -\frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{2}{3k}$$

co daje nam wzór na przybliżony czas niezbędny do zmiany stężenia początkowego związku A o połowę.

**Polecenia:**

- Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, wyprowadź wzór na przybliżony czas (jako funkcję  $k$ ) potrzebny na przejście od stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{4}[A]_0$  dla reakcji pierwszego rzędu.
- Oblicz błąd względny oszacowania czasu z podpunktu **a**).
- Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, wyprowadź wzór na przybliżony czas (jako funkcję  $k$ ) potrzebny na przejście od stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{5}[A]_0$  dla reakcji pierwszego rzędu oraz oblicz błąd względny takiego oszacowania. Czy jest on różny od błędu oszacowanego w podpunkcie **b**)? Skomentuj krótko swoją odpowiedź.
- Dla reakcji rozpadu  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  w fazie gazowej w temperaturze  $320^\circ\text{C}$ , stała szybkości reakcji  $k = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Oblicz dokładny czas  $t_{90}$  potrzebny do tego, aby 90% początkowego stężenia związku uległo rozpadowi, a następnie zastosuj analogiczne rozumowanie jak w podpunkcie **a**.) do oszacowania przybliżonego czasu. Oblicz błąd względny tego oszacowania.
- Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, wyprowadź wzór na przybliżony czas (jako funkcję  $k$  oraz  $[A]_0$ ) potrzebny na przejście od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  oraz na przejście od stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{4}[A]_0$  dla reakcji drugiego rzędu. Oblicz błąd względny każdego z oszacowań.
- Dla reakcji drugiego rzędu zaproponuj ogólny wzór na przybliżony czas przejścia od stężenia  $\frac{1}{2^{n-1}}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2^n}[A]_0$  jako funkcję  $k$ ,  $[A]_0$  oraz  $n$ .
- Stosując analogiczne rozumowanie jak przedstawione w treści zadania, oszacuj czas potrzebny na przejście od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2}[A]_0$  dla reakcji zerowego rzędu. Oblicz błąd względny takiego oszacowania oraz zaproponuj ogólny wzór na przybliżony czas przejścia od stężenia  $\frac{1}{2^{n-1}}[A]_0$  do stężenia  $\frac{1}{2^n}[A]_0$  jako funkcję  $k$ ,  $[A]_0$  oraz  $n$ .

**Przypomnienie:**

Błąd bezwzględny dany jest wzorem  $\Delta x = |x - x_0|$  gdzie  $x$  to dokładna wartość, a  $x_0$  to zmierzona wartość. Błąd względny wyrażony w procentach dany jest wzorem  $\delta = \Delta x / x \cdot 100\%$ .

**ZADANIE 2****Związki gazu szlachetnego i metalu szlachetnego**

Z okazji jubileuszowej 70. Olimpiady Chemicznej przyjrzymy się związkom tworzonemu przez jeden gaz szlachetny i jeden metal szlachetny. Przymiotnik „szlachetny” został wprowadzony do opisu pierwiastków, o których sądzono, że trudno lub wcale nie wchodzi w reakcje chemiczne. W miarę prowadzenia badań okazało się jednak, że niemal każdy pierwiastek w odpowiednich warunkach tworzy związki chemiczne.

W bezpośredniej reakcji metalu alkalicznego **A** z metalem szlachetnym **B** przeprowadzonej w temperaturze 220°C powstaje jonowy związek **C** krystalizujący w typie strukturalnym chlorku cezu. Metal **B** ma w tym związku całkowicie zapełnione podpowłoki walencyjne  $(n-1)d$  i  $ns$ . Natomiast reakcja 0,601 g soli **C** z 0,513 g tlenku metalu  $A_2O$ , przeprowadzona w temperaturze 200°C w ciekłym metalu **A** prowadzi ze 100 % wydajnością do innego jonowego związku **D**. Reagenty wzięto do tej reakcji w stosunku stechiometrycznym.

**Polecenia:**

- Zidentyfikuj pierwiastki **A** i **B** na podstawie informacji podanych w zadaniu. Odpowiedź uzasadnij.
- Podaj wzory sumaryczne związków **C** i **D** oraz napisz, z jakich jonów składają się te związki.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji powstawania związków **C** i **D**.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równania reakcji związków **C** i **D** z wodą zachodzące w temperaturze pokojowej.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **D** z dwutlenkiem węgla zachodzące w temperaturze pokojowej oraz równanie reakcji rozkładu termicznego związku **D**.
- Naszkicuj komórkę elementarną związku **C**.
- Napisz, z czego wynika trwałość anionów występujących w soli **C**.

Do diamentowej komory kowadełkowej, w której umieszczono płytki wykonane z metalu alkalicznego **E** oraz drut wolframowy, służący do wyznaczania wartości ciśnienia panującego w komorze, przepompowano pewien gaz szlachetny **F**. W wyniku zwiększenia ciśnienia do 140 GPa oraz ogrzewania mieszaniny reakcyjnej laserem powyżej 1500 K zaobserwowano na dyfraktogramie proszkowym pojawienie się nowych refleksów pochodzących od związku **G**, będącego pierwszym związkiem badanego gazu szlachetnego **F**. Prążki dyfrakcyjne zostały zarejestrowane pod ciśnieniem 140 GPa po ochłodzeniu próbki

do temperatury pokojowej, przy użyciu promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda = 0,3344 \text{ \AA}$  i znajdowały się przy następujących wartościach kąta  $2\theta$ : 7,698°; 8,891°; 12,587°; 14,771°; 15,432° i 17,837°. Stwierdzono, że gęstość związku **G** wynosi w tych warunkach 4,13 g·cm<sup>-3</sup>, a stosunek stechiometryczny pierwiastków **E**:**F** wynosi 2:1. Wiadomo także, że jeden mol komórek elementarnych związku **G** zawiera cztery mole tego związku. Szczegółowe badania struktury elektronowej tego związku pozwoliły stwierdzić, że nie występują w nim wiązania kowalencyjne między atomami/ionami pierwiastków **E** i **F**, ale jest on elektrydem zawierającym silnie zlokalizowane pary elektronowe  $e_2^{2-}$  w przestrzeniach między atomami/ionami.

**Polecenia:**

- Wyznacz parametr komórki elementarnej **a** związku **G**, wiedząc, że krystalizuje on w układzie regularnym. Wyznacz typ sieci Bravais’go oraz wskaźniki Millera  $hkl$  zaobserwowanych refleksów.
- Zidentyfikuj pierwiastki **E** i **F**. Odpowiedź uzasadnij.
- Napisz, z jakich drobin (atomów, jonów lub cząsteczek) zbudowany jest związek **G**.
- Naszkicuj komórkę elementarną związku **G** i zaznacz pozycje zajmowane przez odpowiednie atomy/jony oraz zlokalizowane pary elektronowe  $e_2^{2-}$ .

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol<sup>-1</sup>):

Li – 6,94; Na – 22,99; K – 39,10; Rb – 85,47; Cs – 132,9; Fr – 223; He – 4,00; Ne – 20,18; Ar – 39,95; Kr – 83,80; Xe – 131,29; Rn – 222; Ru – 101,07; Rh – 102,91; Pd – 106,04; Ag – 107,87; Re – 186,21; Os – 190,2; Ir – 192,22; Pt – 195,09; Au – 196,97; Hg – 200,59.  
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

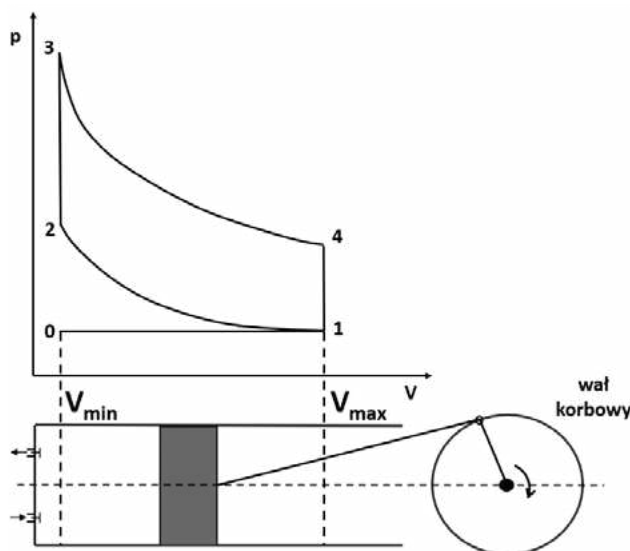
**ZADANIE 3****Silnik spalinowy z zapłonem iskrowym**

Wiele silników spalinowych z zapłonem iskrowym pracuje w tzw. cyklu Otta. Cykl ten składa się z następujących etapów:

- (0–1) zassania mieszanki paliwowej wraz z powietrzem
- (1–2) sprężania adiabatycznego
- (2–3) spalania mieszanki paliwowej
- (3–4) rozprężania adiabatycznego
- (4–1) usuwaniu spalin po otwarciu zaworu wydechu
- (1–0) suwu tłoka w cylindrze z pozycji „1” do pozycji „0” celem usunięcia resztek spalin.

Jego umowny schemat w układzie: ciśnienie wewnątrz cylindra – objętość przestrzeni roboczej cylindra jest przedstawiony na Rys. 1.

Rozważmy silnik, który ma 4 identyczne cylindry podłączone do tego samego wału korbowego zaznaczonego na rysunku powyżej. Ich łączna (maksymalna) objętość jest równa 1398 cm<sup>3</sup>, a proporcja objętości maksymalnej do



Rys. 1

minimalnej każdego cylindra wynosi  $\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{8}{1}$ . Gdy samo-

chód porusza się ruchem jednostajnym z prędkością równą 80 km/h, silnik pracuje na obrotach 2000 obrotów/min (tj. z taką prędkością obraca się wał, do którego podłączone są wszystkie tłoki w cylindrach). Wówczas spalanie benzyny jest równe 6,6 litra/100 km. Przyjmij, że podczas zasysania ciekłej mieszanki paliwowej do cylindra następuje jej natychmiastowe odparowanie tak, że w pozycji „1” benzyna jest w stanie gazowym zmieszana z powietrzem.

W Tabeli poniżej podane są dane termochemiczne wybranych związków ( $p = 1$  bar oraz  $t = 25^\circ\text{C}$ ):

| Nazwa związku <sub>(stan skupienia)</sub> | $\Delta H_{\text{tw}}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| heptan <sub>(g)</sub>                     | -187,8                                                         |
| 2,2,4-trimetylopentan <sub>(g)</sub>      | -224,1                                                         |
| etanol <sub>(g)</sub>                     | -234,0                                                         |
| woda <sub>(c)</sub>                       | -285,3                                                         |

W temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1 bara **bezwzględna** wartość ciepła:

- spalania 1 mola etanolu (w fazie gazowej) do wody (w fazie gazowej) i dwutlenku węgla jest równa 1278,4 kJ
- parowania wody jest równa  $43,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Gęstość wybranych substancji w stanie ciekłym w temp.  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1 bara jest równa: dla heptanu  $0,692 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , izooktanu  $0,679 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  oraz etanolu  $0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

#### Polecenia:

- Pewien rodzaj benzyny ma liczbę oktanową równą 95. Składa się ona z mieszaniny heptanu, izooktanu (2,2,4-trimetylopentanu) oraz etanolu. Oblicz zawartość procentową ( $\%_{\text{obj.}}$ ) heptanu i izooktanu w tej benzynie

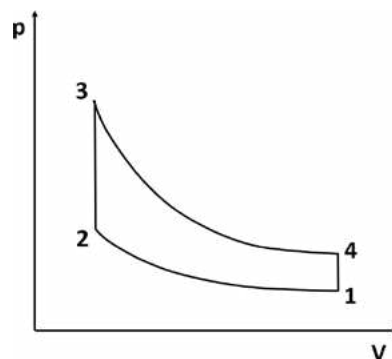
wiedząc, że etanolu w tej mieszance jest  $10\%_{\text{obj.}}$ , a czysty etanol posiada liczbę oktanową równą 108,6.

- Na podstawie treści zadania oblicz jaką objętość benzyny w stanie ciekłym jest zasysana do pojedynczego cylindra podczas 1 suwu tłoka (tj. od pozycji „0” do pozycji „1”) przy podanych obrotach tego 4-cylindrowego silnika.
- Obliczoną w punkcie b. objętość benzyny w stanie ciekłym przeprowadzono w stan gazowy i spalono (spalanie całkowite). Oblicz wartość ciepła (w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1 bara) odpowiadającemu jej spalaniu przyjmując, że wszystkie reagenty podczas tego procesu są w stanie gazowym.

Rozważmy odwracalny proces opisywany cyklem Otto (bez etapów 0–1 i 1–0), w którym w cyklu 1–2–3–4–1 mamy stały, niezmienny skład gazu w cylindrze. Na wykresie poniżej (Rys. 2) jest przedstawiony jego umowny schemat dla pojedynczego cylindra o objętości maksymalnej  $350 \text{ cm}^3$ . W cylindrze tym znajduje się gaz, dla którego współczynnik adiabatyczny jest równy 1,4. Proporcja objętości maksymalnej do minimalnej tego cylindra jest rów-

$$\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{8}{1}.$$

- W pewnym etapie tego cyklu układ pobiera z otoczenia ciepło o wartości 330 J. Przyjmij, że w punkcie 1 panuje ciśnienie 1 bar i temperatura  $25^\circ\text{C}$ . Oblicz wartość ciśnienia w cylindrze, w punkcie 3.



Rys. 2

- Na podstawie informacji dotyczących cyklu Otto, którego schemat przedstawiono na Rys. 2, narysuj przebieg zmian temperatury w funkcji entropii. Na osi Y podaj temperaturę a na osi X entropię. Nie jest wymagane podanie na wykresie wartości entropii, ale wartości temperatur w punktach 2, 3 oraz 4 należy obliczyć i podać.

- (i) Wyprowadź ogólne wyrażenie na sprawność cyklu

Otta, zawierające oprócz liczb tylko proporcję  $\frac{V_{\min}}{V_{\max}}$  oraz współczynnik adiabatyczny  $\kappa$ .

(ii) Oblicz sprawność cyklu dla  $\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{8}{1}$  oraz dla  $\kappa$  równego 1,4.

Przyjmij, że gazy, ciecze oraz ich mieszaniny zachowują się jak układy idealne.

$$v = \frac{s}{t}; \quad c_p(1\text{mol}) = \frac{7}{2}R; \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}; \quad \eta = \left| \frac{W}{Q} \right|$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa};$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

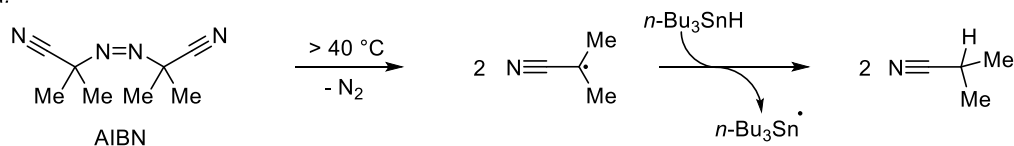
W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ): O – 16,00; C – 12,01; H – 1,008

#### ZADANIE 4

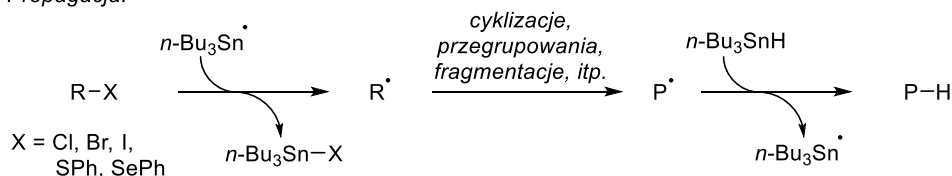
##### Cyklizacje wolnych rodników

Reakcje z udziałem wolnych rodników stanowią jedną z najbardziej użytecznych metod syntezy złożonych związków organicznych. Oprócz homolitycznego rozpadu wiązań chemicznych pod wpływem światła lub promieniowania UV, do najczęściej stosowanych metod wytwarzania wolnych rodników o zadanej strukturze służy reakcja wodorków cyny, np.  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ , z substratami zawierającymi wiązanie węgiel-halogen, ewentualnie węgiel-siarka lub węgiel-selen. Reakcję łańcuchową rozpoczyna rozpad inicjatora, np. azobis(izobutyronitrylu) (AIBN), w podwyższonej temperaturze:

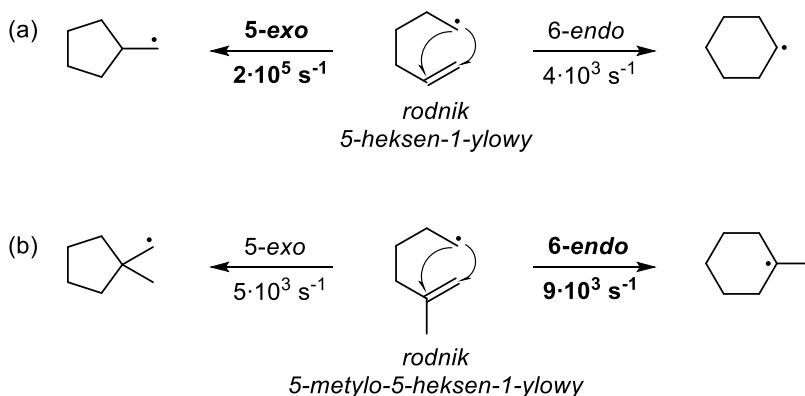
Inicjacja:



Propagacja:



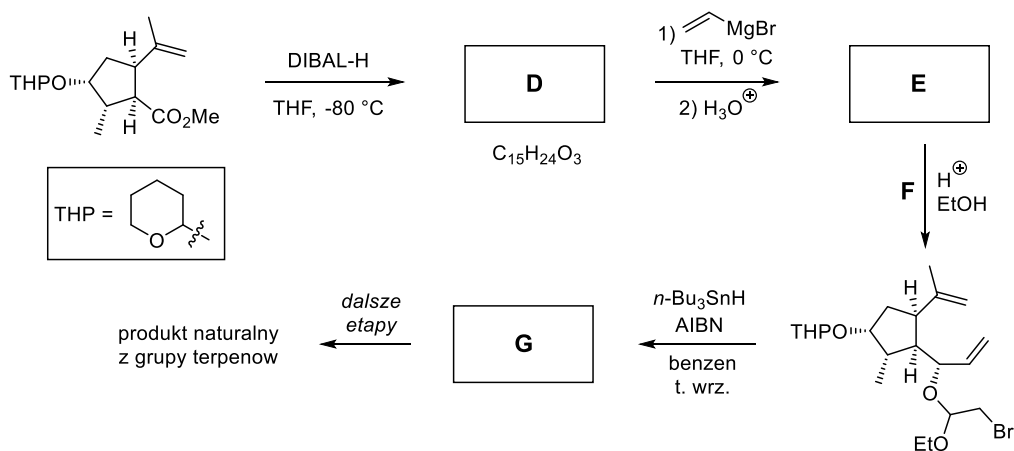
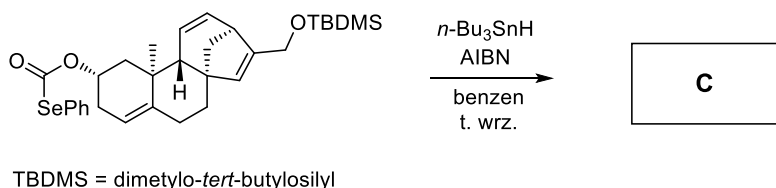
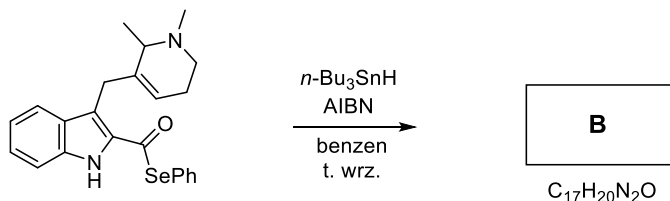
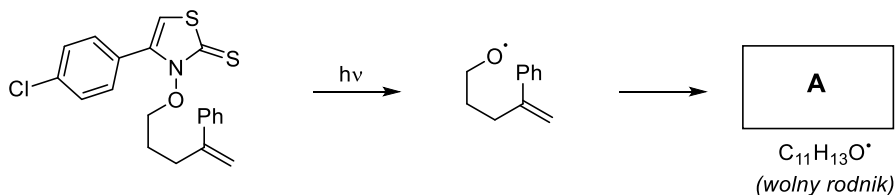
W zależności od budowy fragmentu „R” w powyższych reakcjach, rodnik  $R^\bullet$  może ulegać różnym przekształceniom, dzięki którym cała reakcja nie jest tylko prostą redukcją wiązania węgiel-halogen w substracie. Do najważniejszych przekształceń  $R^\bullet$  należy cyklizacja rodników 5-heksen-1-ylowych (reakcja (a) poniżej). Może ona przebiegać na dwa sposoby: cyklizacja 5-*exo*, prowadząca do pierścienia pięcioczłonowego, oraz 6-*endo*, prowadząca do pierścienia sześcioczłonowego. Ze względu na znacznie większą szybkość cyklizacji 5-*exo* oraz nieodwracalność procesu, końcowym produktem reakcji (po redukcji cyklicznego rodnika) jest niemal wyłącznie związek zawierający pierścień pięcioczłonowy.



Z drugiej strony, dodanie podstawnika metylowego przy wiązaniu podwójnym w cząsteczce rodnika ulegającej cyklizacji powoduje, że cyklizacja 6-*endo* staje się szybsza niż 5-*exo*, a produkt sześcioczłonowy zwykle jest głównym produktem reakcji (reakcja (b) powyżej).

##### Polecenia:

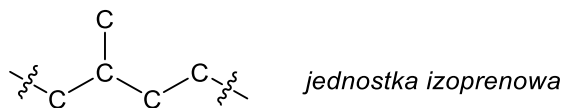
- Jakie czynniki (**podaj dwa**) mogą powodować taką zmianę w obserwowanej regio-selektywności reakcji z udziałem rodnika z grupą metylową i bez?
- W poniższych przekształceniach zaproponuj struktury głównych powstających produktów **A–G**, **oprócz** związku **F**. Dla związku **C** zaznacz poprawną względną stereochemię przy **nowo utworzonym** wiązaniu węgiel-węgiel. Dla związków **B** i **G** zaznaczenie stereochemii nie jest wymagane. W strukturze produktu **A** należy poprawnie zaznaczyć lokalizację niesparowanego elektronu.  
DIBAL-H = woderek diizobutyloglinowy (odczynniki redukujący).



c. Podaj, którym z wymienionych poniżej reagentów **nie może być** związek **F**:

(I)  $BrCH_2CH(OEt)_2$  (II)  $BrCH_2COCl$  (III)  $BrCH_2CH(OEt)Br$  (IV)  $BrCH_2CHO$

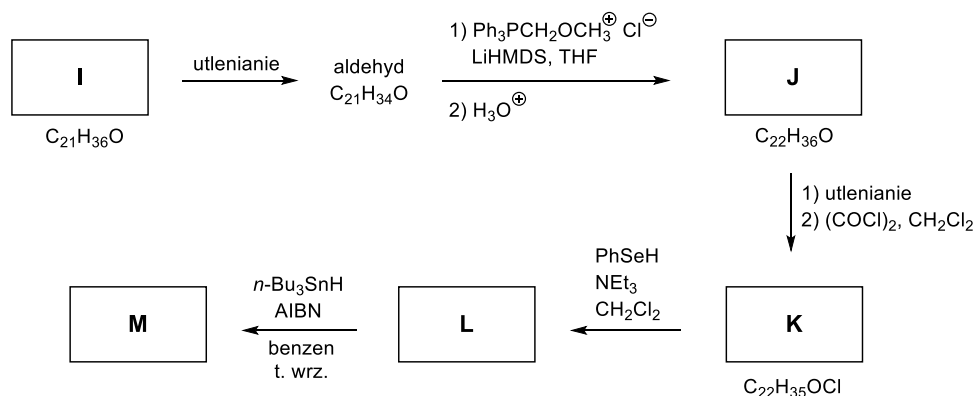
d. Wielonienasycony alkohol **H** jest biologicznym prekursorem wielu terpenów. Podobnie jak terpeny, szkielet węglowy **H** spełnia regułę izoprenową, czyli składa się z kilku połączonych jednostek izoprenowych, zawierających wiązania pojedyncze lub podwójne między atomami węgla i połączonych w sposób „głowa do ogona”.



Ozonoliza 1 mola **H** prowadzi do 1 mola hydroksyacetaldehydu ( $HOCH_2CHO$ ), 1 mola acetonu ( $CH_3COCH_3$ ) oraz 3 moli 4-oksopentanal ( $CH_3COCH_2CH_2CHO$ ).

Z kolei strukturę cząsteczki alkoholu **I** można otrzymać poprzez zastąpienie końcowej grupy  $-CH_2OH$  alkoholu **H** przez atom wodoru oraz zastąpienie atomu wodoru na drugim końcu cząsteczki **H** przez fragment  $-CH_2CH_2OH$ .

Zaproponuj strukturę związków **H–M** w poniższej syntezie związku **M**, należącego do ważnej grupy związków biologicznie czynnych, pełniących rolę m. in. hormonów. Związek policykliczny **M** nie ulega reakcji ozonolizy; rysując jego strukturę nie trzeba uwzględniać stereochemii. LiHMDS to heksametylodisilazan litu, silna zasada zdolna zdeprotonować sól fosfoniową.

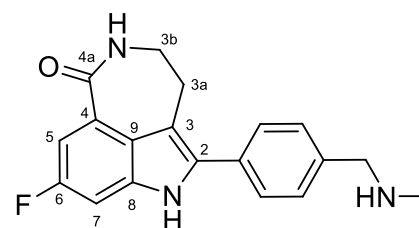


### ZADANIE 5

#### Rucaparib na cztery sposoby

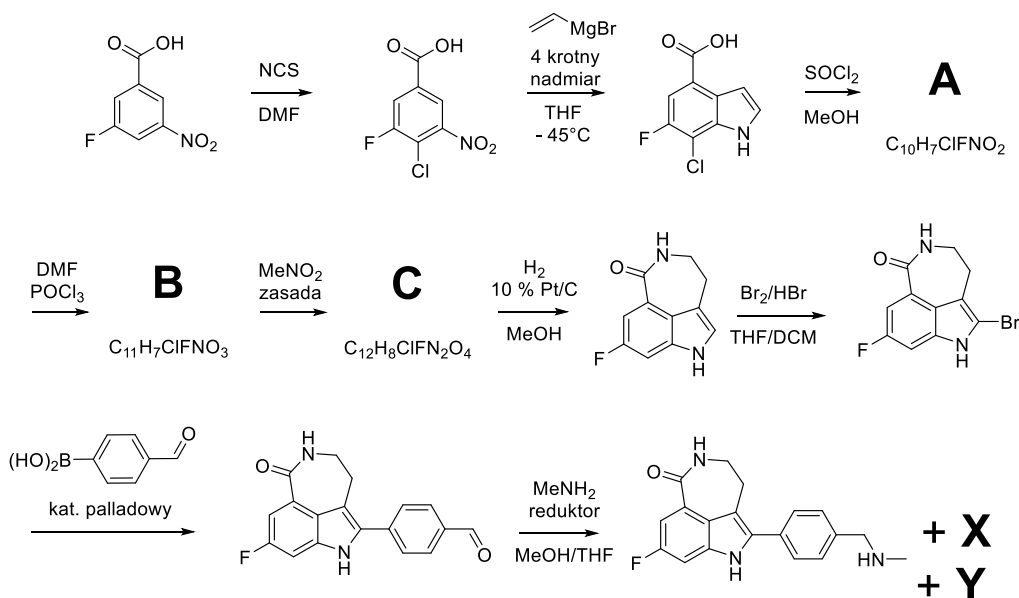
**Rucaparib** (Rys. 1) jest nowoczesnym lekiem onkologicznym stosowanym w terapii zaawansowanych nowotworów jajnika i prostaty.

„Rdzeń” przedstawionej struktury Rucaparibu wyróżniają dwa wyjątkowe elementy: czteropodstawiony indol z modyfikacjami w pozycjach 2, 3, 4 i 6 oraz 7-członowy cykliczny amid ( $\epsilon$ -laktam). Synteza tego typu związków wielopierścieniowych nie jest zadaniem trywialnym i może opierać się na wielu różnych strategiach konstrukcji zarówno części indolowej, jak i  $\epsilon$ -laktamu.



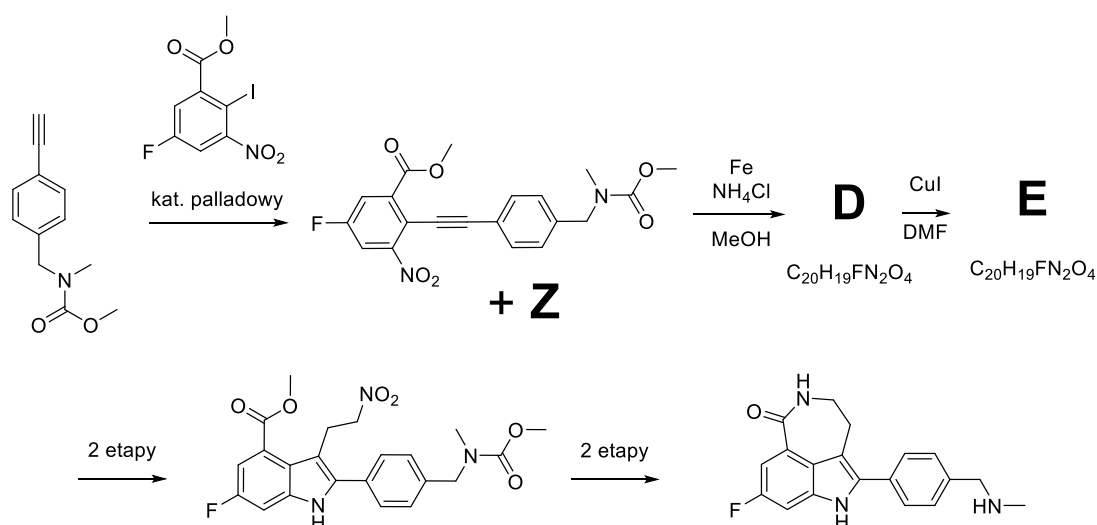
Rys. 1. Struktura cząsteczki leku Rucaparibu wraz z przyjętą numeracją atomów węgla trójpierścieniowego „rdzenia”

Schemat 1 przedstawia wykorzystanie reakcji nitroarenow z nadmiarem bromku winylomagnezowego do syntezy fragmentu indolowego (reakcja Bartoliego), który następnie w kilku etapach jest odpowiednio funkcjonalizowany w pozycji 3 z następczym zamknięciem  $\epsilon$ -laktamu. Ostatni etap (aminowanie redukcyjne) wymagał dokładnej optymalizacji, ponieważ w zależności od użytego reduktora powstawały znaczne ilości dwóch produktów ubocznych (**X**, **Y**).



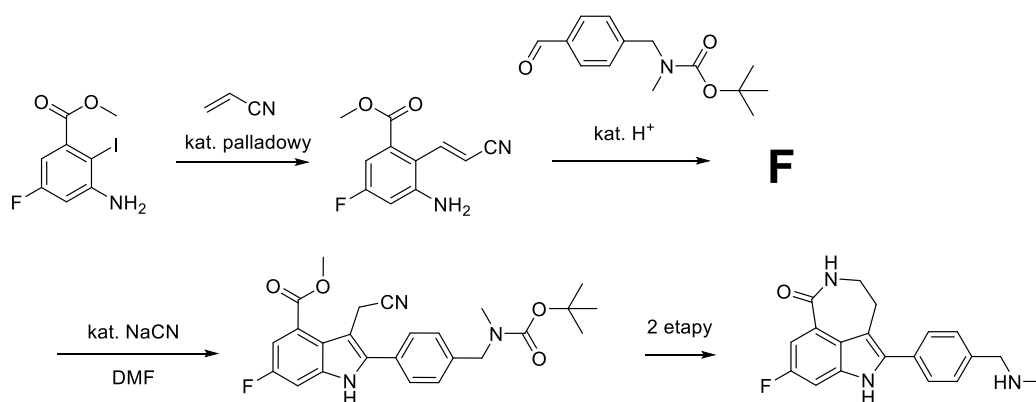
Schemat 1

Na schemacie 2 zaprezentowano zastosowanie katalizy jodkiem miedzi jako etapu kluczowego. Takie podejście pozwala na otrzymanie indolu z podstawnikiem w pozycji 2, a kolejne etapy to odpowiednia funkcjonalizacja pozycji 3, po której następuje zamknięcie pierścienia laktamu i usunięcie grup zabezpieczających. W tym podejściu, reakcja katalizowanego palladem łączenia nitroarenu z alkinem wymagała intensywnej optymalizacji, której celem było zminimalizowanie powstawiania produktu ubocznego **Z**.



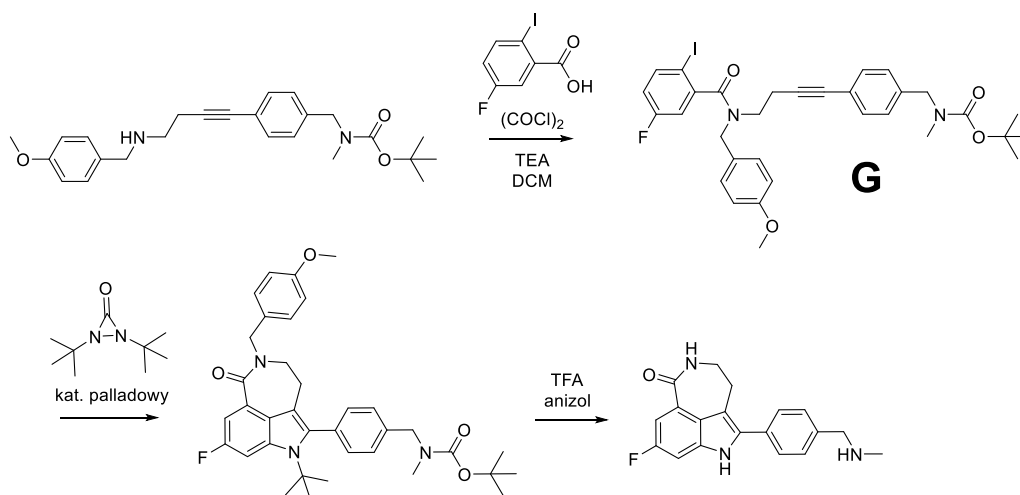
Schemat 2

Schemat 3 przedstawia wykorzystanie reakcji imino-Stettera do konstrukcji w pełni sfunkcjonalizowanego indolu. Również w tym podejściu, etap laktamizacji jest jednym z ostatnich kroków syntezy.



Schemat 3

Na schemacie 4 przedstawiono jedno z najnowszych podejść do syntezy Rucaparibu, w którym indol i laktam otrzymywane są w jednym etapie. Zastosowano kaskadową reakcję pomiędzy związkiem G a N,N-di-tertbutylodiazrynonem, katalizowaną kompleksami palladu.



Schemat 4

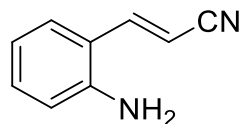
**Informacje dodatkowe:**

- Związek **X** ma wzór sumaryczny:  $C_{18}H_{15}FN_2O_2$  i jest chiralny.
- Związek **Y** ma masę molową  $615 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ponadto w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku w zakresie 2-4 ppm zaobserwować można następujące sygnały: 2,10 ppm (singlet, 3H), 2,73 (multiplet, 4H), 3,47 (multiplet, 4H), 3,66 (singlet, 4H).
- Związek **Z** ma masę molową  $404 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ponadto w widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **Z** w zakresie 0-5 ppm zaobserwować można 3 ostre singlety o przesunięciach 3,27 ppm, 3,76 ppm i 4,67 ppm i intensywnościach względnych odpowiednio: 3:3:2. W  $^{13}\text{C}$  NMR związku **Z** zaobserwować można 10 sygnałów.

**Polecenia:**

- Wyjaśnij jaki jest cel chlorowania nitroarenu na pierwszym etapie syntezy leku Rucaparibu wg metody przedstawionej na Schemacie 1?
- Narysuj struktury związków **A-C** (Schemat 1), **D-E** (Schemat 2), **F** (Schemat 3) oraz **X**, **Y** (Schemat 1) i **Z** (Schemat 2).

- Na przykładzie syntezy indolu, ze związku przedstawionego poniżej i benzaldehydu, zaproponuj mechanizm reakcji imino-Stettera katalizowanej anionem cyjankowym (patrz Schemat 3). Rysowanie mechanizmu zaczynaj od produktu kondensacji przedstawionej aminy z benzaldehydem (mechanizm kondensacji nie jest wymagany i nie będzie oceniany).



- Na schemacie związku **G** (patrz schemat 4) zaznacz **wszystkie atomy węgla**, które wchodzą w skład finalnego Rucaparibu. Używając numeracji podanej na Rys. 1 podpisz te atomy węgla w związku **G**, które stworzą „rdzeń” Rucaparibu.

## ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

### ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- Stosując obliczenia analogiczne do przedstawionych w zadaniu:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{4} - \frac{[A]_0}{2} = -\frac{[A]_0}{4}$$

$$[A] = \frac{1}{2} \left( \frac{[A]_0}{2} + \frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{3}{8} [A]_0$$

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{3[A]_0}{8} \right)} \left( -\frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{2}{3k}$$

- Dokładny czas połowicznej przemiany dla reakcji I rzędu wynosi  $t_{1/2} = \ln(2)/k$ . Porównując te dwie wartości otrzymujemy:

$$\Delta x = \left| \frac{\ln(2)}{k} - \frac{2}{3k} \right| \approx (0,693 - 0,667) / k = 0,026 / k$$

$$\delta = \frac{\left| \frac{\ln(2)}{k} - \frac{2}{3k} \right|}{\frac{\ln(2)}{k}} \cdot 100\% \approx \frac{0,026}{0,693} \times 100\% = 3,8\%$$

- Analogicznie do podpunktu **a.**:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{5} - \frac{[A]_0}{2} = -\frac{3[A]_0}{10}$$

$$[A] = \frac{1}{2} \left( \frac{[A]_0}{2} + \frac{[A]_0}{5} \right) = \frac{7}{20} [A]_0$$

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{7[A]_0}{20} \right)} \left( -\frac{3[A]_0}{10} \right) = \frac{6}{7k}$$

Dokładny czas takiej przemiany możemy obliczyć z wzoru:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

podstawiając odpowiednie wartości:

$$\frac{[A]_0}{5} = \frac{[A]_0}{2} \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{1}{5} = \frac{1}{2} \cdot e^{-kt}$$

$$\frac{2}{5} = e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{2}{5}\right) = -kt$$

$$t = \frac{\ln\left(\frac{2}{5}\right)}{-k} \approx 0,916 / k$$

$$\delta = \frac{0,916 - 0,857}{0,916} \cdot 100\% = 6,4\%$$

Błąd oszacowania jest większy, ponieważ „uśredniamy” wartość z szerszego zakresu.

d. Zastosujmy dokładny wzór:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

gdzie  $[A] = 1/10 \cdot [A]_0$ . Podstawiając wyrażenie do wzoru otrzymujemy:

$$\frac{[A]_0}{10} = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{1}{10}\right) = -kt_{90}$$

$$t_{90} = \frac{\ln\left(\frac{1}{10}\right)}{-k} = \frac{\ln\left(\frac{1}{10}\right)}{-2,2 \cdot 10^{-5}} = 104663 \text{ s} = 29,1 \text{ h}$$

Zastosujmy teraz przybliżone oszacowanie:

$$d[A] = \frac{[A]_0}{10} - \frac{[A]_0}{1} = -\frac{9[A]_0}{10}$$

$$[A] = \frac{1}{2} \left( [A]_0 + \frac{[A]_0}{10} \right) = \frac{11}{20} [A]_0$$

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{11[A]_0}{20} \right)} \left( -\frac{9[A]_0}{10} \right) = \frac{18}{11k}$$

$$= \frac{18}{11 \cdot 2,2 \cdot 10^{-5}} = 74380 \text{ s} = 20,7 \text{ h}$$

Błąd względny wynosi:

$$\delta = \frac{29,1 - 20,7}{29,1} \cdot 100\% \approx 28,8\%$$

e. Dla reakcji II rzędu wyrażenie na  $t$  ma postać:

$$dt = -\frac{1}{k[A]^2} d[A]$$

Stosując analogiczne rozumowanie dla przejścia od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $1/2[A]_0$  otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k[A]^2} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{3[A]_0}{4} \right)^2} \left( -\frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{8}{9k[A]_0}$$

Dokładny czas tego przejścia wynosi:  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$   
Oznacza to, że błąd względny wynosi:

$$\delta = \frac{1 - 8/9}{1} \cdot 100\% \approx 11,1\%$$

Natomiast dla przejścia od stężenia  $1/2[A]_0$  do stężenia  $1/4[A]_0$  otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k[A]} d[A] = -\frac{1}{k \left( \frac{3[A]_0}{8} \right)} \left( -\frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{16}{9k[A]_0}$$

Dokładny czas tego przejścia wynosi:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \frac{1}{[A]_0/4} = \frac{1}{[A]_0/2} + kt$$

$$\frac{4}{[A]_0} = \frac{2}{[A]_0} + kt$$

$$t = \frac{2}{k[A]_0}$$

A błąd względny:

$$\delta = \frac{2 - 16/9}{2} \cdot 100\% \approx 11,1\%$$

f. Czas przejścia od stężenia  $1/2^{n-1}[A]_0$  do stężenia  $1/2^n[A]_0$  dla  $n = 1$  został obliczony w podpunkcie d.) i wynosi  $8/(9k[A]_0)$ , natomiast dla  $n = 2$  również został obliczony i wynosi  $16/(9k[A]_0)$ . Oznacza to, że ogólny wzór na przybliżony czas przejścia można zapisać jako:

$$dt(n) = \frac{8 \cdot 2^{n-1}}{9k[A]_0}$$

g. Dla reakcji zerowego rzędu wyrażenie na  $t$  ma postać:

$$dt = -\frac{1}{k} d[A]$$

Stosując analogiczne rozumowanie dla przejścia od stężenia  $[A]_0$  do stężenia  $1/2[A]_0$  otrzymujemy:

$$dt = -\frac{1}{k} d[A] = -\frac{1}{k} \left( -\frac{[A]_0}{2} \right) = \frac{[A]_0}{2k}$$

Powyższy wzór jest identyczny z dokładnym wzorem na  $dt$  dla reakcji zerowego rzędu, czyli błąd jest równy 0.

Rozważając przejście np. od stężenia  $1/2[A]_0$  do stężenia  $1/4[A]_0$  dla reakcji zerowego rzędu otrzymujemy analogicznie:

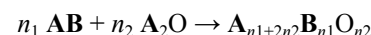
$$dt = -\frac{1}{k} d[A] = -\frac{1}{k} \left( -\frac{[A]_0}{4} \right) = \frac{[A]_0}{4k}$$

To oznacza, że ogólny wzór można zapisać jako:

$$dt(n) = \frac{[A]_0}{2^n k}$$

## ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Sól C ma stechiometrię 1:1 (AB), ponieważ krystalizuje w typie strukturalnym chlorku cezu. Identyfikację pierwiastków A i B należy oprzeć o dane dotyczące reakcji soli C ze tlenkiem  $A_2O$ :



Możemy zapisać następującą proporcję:

$$\frac{n_1}{M_A + M_B} : \frac{n_2}{2M_A + 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Na jej podstawie układamy równanie:

$$n_1 \cdot \frac{0,513 \text{ g}}{2M_A + 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = n_2 \cdot \frac{0,601 \text{ g}}{M_A + M_B},$$

które możemy przekształcić tak, żeby wyrazić masę molową metalu szlachetnego **B** w funkcji masy molowej metalu alkalicznego **A** i stosunku stechiometrycznego reagentów  $n_1/n_2$ :

$$M_B = M_A \left( 2,3431 \frac{n_2}{n_1} - 1 \right) + 18,745 \frac{n_2}{n_1}$$

Następnie trzeba sprawdzić, dla jakiej masy molowej metalu alkalicznego **A** i potencjalnych stosunkach molowych reagentów 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3, 4:1 i 5:1 otrzymujemy masę molową jakiegoś metalu szlachetnego **B**. Po wykonaniu obliczeń okazuje się, że tylko dwie kombinacje dają sensowny wynik matematycznie: Cs, Au i stosunek molowy 1:1 oraz Na, Pt i stosunek molowy 2:1. Druga kombinacja nie spełnia warunku chemicznej sensowności, ponieważ jonowy związek Na i Pt, w którym platyna miałaby całkowicie zapełnione podpowłoki 5*d* i 6*s*, musiałby mieć stechiometrię 2:1 Na<sub>2</sub>Pt i nie mógłby krystalizować w typie strukturalnym chlorku cezu. Stąd pierwiastki **A** i **B** to odpowiednio Cs i Au.

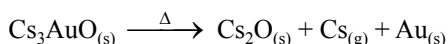
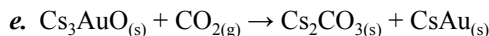
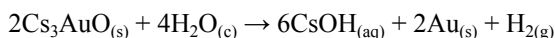
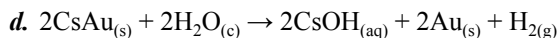
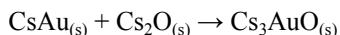
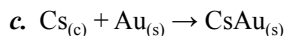
**A** Cs

**B** Au

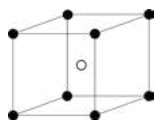
- b.** Z obliczeń w poprzednim punkcie wynika, że związek **C** jest złotkiem cezu, a substancja **D** to mieszanina tleno-złotek cezu. Związki te zbudowane są z następujących jonów:

**C** CsAu Cs<sup>+</sup>, Au<sup>-</sup>

**D** Cs<sub>3</sub>AuO Cs<sup>+</sup>, Au<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>



- f.** Komórka elementarna:



- g.** Aniony złotkowe są trwałe ze względu na efekt relatywistyczny powodujący znaczne obniżenie energii orbitali 6*s*.

- h.** Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  w rodzinach płaszczyzn sieciowych dających refleksy przy zadanych

kącie  $\theta$ , gdy długość fali promieniowania rentgenowskiego wynosi  $\lambda$ , liczymy ze wzoru Wulfa-Braggów  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ .

Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać:  $1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ , gdzie  $a$  oznacza parametr komórki elementarnej.

| Lp. | 2θ/deg | $d_{hkl}/\text{\AA}$ | $1/d_{hkl}^2/1/\text{\AA}^2$ | (*)  | (**)  | $h^2 + k^2 + l^2$ | $hkl$ | $a/\text{\AA}$ |
|-----|--------|----------------------|------------------------------|------|-------|-------------------|-------|----------------|
| 1   | 7,698  | 2,4908               | 0,16118                      | 1,00 | 3,00  | 3                 | 111   | 4,3142         |
| 2   | 8,891  | 2,1571               | 0,21491                      | 1,33 | 4,00  | 4                 | 200   | 4,3142         |
| 3   | 12,587 | 1,5252               | 0,42985                      | 2,67 | 8,00  | 8                 | 220   | 4,3141         |
| 4   | 14,771 | 1,3007               | 0,59107                      | 3,67 | 11,00 | 11                | 311   | 4,3140         |
| 5   | 15,432 | 1,2453               | 0,64482                      | 4,00 | 12,00 | 12                | 222   | 4,3139         |
| 6   | 17,837 | 1,0785               | 0,85972                      | 5,33 | 16,00 | 16                | 400   | 4,3140         |

Z powyższego równania kwadratowego wynika, że odwrotności kwadratów odległości między-płaszczyznowych mają się do siebie jak pewne liczby naturalne. Dlatego w kolumnie oznaczonej (\*) wpisujemy wyniki dzielenia odwrotności kwadratów odległości międzypłaszczyznowych przez wartość najmniejszą z nich: 0,16118. Widzimy, że w większości przypadków otrzymane ilorazy dalekie są od liczb naturalnych. Dlatego w kolumnie oznaczonej (\*\*) dzielimy odwrotności odległości międzypłaszczyznowych przez 0,16118 / 3 = 0,053727. Okazuje się, że w kolejnych wierszach otrzymujemy liczby zbliżonych do liczb naturalnych. W kolejnej kolumnie zaokrąglamy te liczby do najbliższych liczb naturalnych, które są równe sumie kwadratów wskaźników Millera zaobserwowanych refleksów. Na tej podstawie w kolejnej kolumnie dedukujemy wartości wskaźników Millera. W kolejnej kolumnie liczymy stałą sieciową i na koniec ją uśredniamy, otrzymując wartość  $a = 4,314 \text{ \AA}$ .

Zaobserwowane zostały jedynie refleksy, których wszystkie wskaźniki Millera są liczbami parzystymi lub wszystkie liczbami nieparzystymi, co wskazuje na to, że otrzymany związek krystalizuje w sieci ściennie centrowanej – sieć Bravais'go typu *F*.

- i.** Gęstość kryształów można obliczyć ze wzoru:

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V}, \text{ gdzie } M \text{ oznacza masę molową związku,}$$

$Z$  liczbę jednostek o danym wzorze sumarycznym znajdujących się w jednej komórce elementarnej albo liczbę moli związku znajdującą się w jednym molu komórek elementarnych,  $V$  objętość komórki elementarnej, a  $N_A$  stałą Avogadra. Na podstawie informacji podanych w zadaniu i obliczonej wartości parametru sieciowego  $a$  możemy zapisać równanie:

$$4,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{4 \cdot (2M_E + M_F)}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (4,314 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3}$$

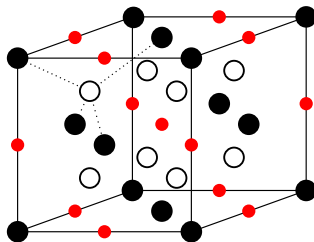
Po przekształceniu otrzymujemy relację łączącą masy molowe pierwiastków **E** i **F**:  $M_F = 49,92 - 2M_E$ . Przeprowadzając analizę wartości mas molowych litowców

i helowców, dochodzimy do wniosku, że metalem **E** jest sód, a gazem **F** jest hel.

- j. Wzór związku **G** to  $\text{Na}_2\text{He}$ . Z danych podanych w zadaniu wynika, że jest on zbudowany z atomów helu, kationów sodu  $\text{Na}^+$  i par elektronowych niezwiązanych z żadnym jądrem atomowym  $e_2^{2-}$ .

- k. Komórka elementarna:

Białe, czarne i czerwone kulki oznaczają odpowiednio kationy  $\text{Na}^+$ , atomy He i pary elektronowe  $e_2^{2-}$ . Jest to struktura typu fluorytu, w której atomy helu tworzą regularną strukturę najgęstszej upakowania kul, kationy sodowe zajmują wszystkie luki tetraedryczne, zaś pary elektronowe luki oktaedryczne.



### ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.

$$\text{LO} = \frac{10\%}{100\%} \cdot \text{LO}_{\text{etanol}} + \frac{(100\% - 10\% - y)}{100\%} \cdot \text{LO}_{\text{izooktan}} + \frac{y}{100\%} \cdot \text{LO}_{\text{heptan}}$$

gdzie  $y$  – % obj. heptanu w benzynie

Otrzymujemy % obj. składników benzyny:

%<sub>izooktan</sub>: **84,14%**; %<sub>heptan</sub>: **5,86%**

- b. Samochód pokona trasę 100 km w czasie ( $v = \frac{s}{t}$ ) równym:

$$t = \frac{100 \text{ km}}{80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}} = 1,25 \text{ h} = 75 \text{ min.}$$

Silnik pracuje na obrotach  $2000 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1}$ , czyli w tym czasie wykona:

$$2000 \text{ obr} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 75 \text{ min} = 150\,000 \text{ obrotów wału.}$$

Do wału podłączone są 4 tłoki. Jedno spalanie mieszanki w 1 cylindrze dokonuje się przy 2 obrotach wału, więc liczba aktów spalania benzyny w 4 cylindrach jest równa:

$$n = \frac{150\,000 \text{ obr.} \cdot 4 (\text{cylindry})}{2} = 300\,000.$$

Podczas pojedynczego spalania (w jednym pełnym cyklu, w jednym cylindrze) zużywane jest więc:

$$300\,000 \quad - \quad 6,6 \text{ litra}$$

$$1 \quad - \quad x$$

$x = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$  benzyny w stanie ciekłym

$$c. \quad V_{\text{benzyna}} = V_{\text{etanol}} + V_{\text{izooktan}} + V_{\text{heptan}}$$

$$n_{\text{etanol}} = \frac{m_{\text{etanol}}}{M_{\text{etanol}}} = \frac{0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,1 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{46,068 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,768 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{izooktan}} = \frac{m_{\text{izooktan}}}{M_{\text{izooktan}}} = \frac{0,679 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,8414 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{114,224 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 11,004 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

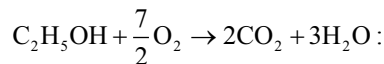
$$n_{\text{heptan}} = \frac{m_{\text{heptan}}}{M_{\text{heptan}}} = \frac{0,692 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,0586 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3}{100,198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,890 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{benzyna}} = n_{\text{etanol}} + n_{\text{izooktan}} + n_{\text{heptan}} = 15,662 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

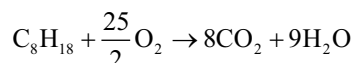
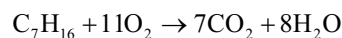
Entalpia tworzenia wody w stanie gazowym jest równa:

$$\Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{c})) + \Delta H_{\text{p.f.}}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{c} \rightarrow \text{g})) = (-285,3 + 43,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

zatem dla procesu opisywanego równaniem:



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) \\ = \frac{1}{2} [\Delta H_{\text{sp}}^\circ (\text{etanol}(\text{g})) + \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{etanol}(\text{g})) - 3 \cdot \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{g}))] \\ = \frac{1}{2} [-1278,4 - 234 + 3 \cdot 241,8] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} = 7\Delta H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{tw}} + 8\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{tw}} - \Delta H_{\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{g})}^{\text{tw}} - 8\Delta H_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{tw}}$$

$$\Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} = 8\Delta H_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\text{tw}} + 9\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^{\text{tw}} - \Delta H_{\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g})}^{\text{tw}} - \frac{25}{2} \Delta H_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{tw}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 7 \cdot (-393,5) + 8 \cdot (-241,8) - (-224,1) - 11 \cdot 0 \\ = -4501,1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 8 \cdot (-393,5) + 9 \cdot (-241,8) - (-187,8) - \frac{25}{2} \cdot 0 = -5100,1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{sp}}^{\text{benzyny}} (\text{kJ}) \\ = n_{\text{etanol}} \cdot \Delta H_{\text{sp}}^{\text{etanol}} + n_{\text{izooktan}} \cdot \Delta H_{\text{sp}}^{\text{izooktan}} + n_{\text{heptan}} \cdot \Delta H_{\text{sp}}^{\text{heptan}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{sp}}^{\text{benzyny}} (\text{kJ}) &= 3,768 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (-1278,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &+ 11,214 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (-5100,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &+ 0,874 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot (-4501,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \cong -0,659 \end{aligned}$$

d. Objętość gazów w cylindrze, w punkcie 1 jest równa:

$$1 \text{ mol} \quad - \quad 24,8 \text{ dm}^3$$

$$n \quad - \quad 0,35 \text{ dm}^3$$

$$n = 0,014 \text{ mola}$$

$$c_p - c_v = R, \text{ więc: } c_v = \frac{5}{2}R = 20,785 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Dla przemiany adiabatycznej:

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$$

$$p_1 V_1 V_1^{\kappa-1} = p_2 V_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$nRT_1 V_1^{\kappa-1} = nRT_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$$

stąd:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} = 298,15 \text{ K} \cdot \left( \frac{8}{1} \right)^{1,4-1}$$

$$= 684,97 \text{ K} (411,82^\circ\text{C})$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} (W = 0) = n \cdot c_v \cdot (T_3 - T_2)$$

$$= 0,014 \text{ mola} \cdot 20,785 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (T_3 - 684,97 \text{ K})$$

$$= 330 \text{ J}$$

$$T_3 = 1819,03 \text{ K} (1545,88^\circ\text{C})$$

w punkcie 3:

$$pV = nRT$$

stąd:

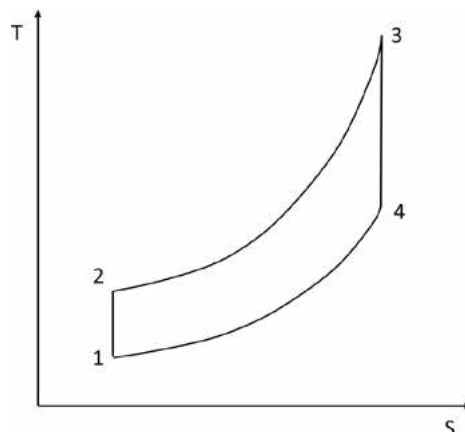
$$p = \frac{0,014 \text{ mola} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1819,03 \text{ K}}{0,04375 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$= 4839 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 48,39 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{48,4 \text{ bar}}$$

e. Wykres  $T$ - $S$  dla cyklu Otta

$$(T_3 = T_4 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1};$$

$$T_4 = 1819,03 \text{ K} : \left( \frac{8}{1} \right)^{1,4-1} = 791,78 \text{ K} (518,63^\circ\text{C}))$$



Wartości temperatury dla pozostałych punktów zostały policzone w pkt. d lub podane w treści zadania.

f. Wiadomo, że dla przemian adiabatycznych:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \quad \text{oraz} \quad T_3 = T_4 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}.$$

Sprawność cieplną silnika można zapisać jako:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{pobrane}}} = \frac{Q_{\text{pobrane}} - Q_{\text{oddane}}}{Q_{\text{pobrane}}} = 1 - \frac{Q_{\text{oddane}}}{Q_{\text{pobrane}}}$$

$$\eta = 1 - \frac{nc_v (T_4 - T_1)}{nc_v (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

$$= 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_4 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}} = 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1}$$

$$\left( 1 - \left( \frac{V_{\min}}{V_{\max}} \right)^{\kappa-1} \right) = 1 - \frac{1}{\left( \frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^{\kappa-1}}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$\eta = 1 - \left( \frac{1}{8} \right)^{0,4} \cong 0,56$$

## Superkondensatory

Naukowcy z Uniwersytetu w Cambridge wykorzystali techniki eksperymentalne i modelowanie komputerowe do zbadania porowatych elektrod węglowych stosowanych w superkondensatorach. Odkryli, że elektrody o bardziej nieuporządkowanej strukturze chemicznej magazynują znacznie więcej energii niż elektrody o wysoce uporządkowanej strukturze.

Superkondensatory to kluczowa technologia transformacji energetyki i mogą być przydatne w niektórych formach transportu publicznego, a także w zarządzaniu nieciągłym wytwarzaniem energii słonecznej i wiatrowej, ale ich zastosowanie ogranicza niska gęstość energii.

Naukowcy twierdzą, że ich wyniki, opublikowane w czasopiśmie *Science*, stanowią przełom w tej dziedzinie i mogą ożywić rozwój tej ważnej technologii zerowej emisji netto.

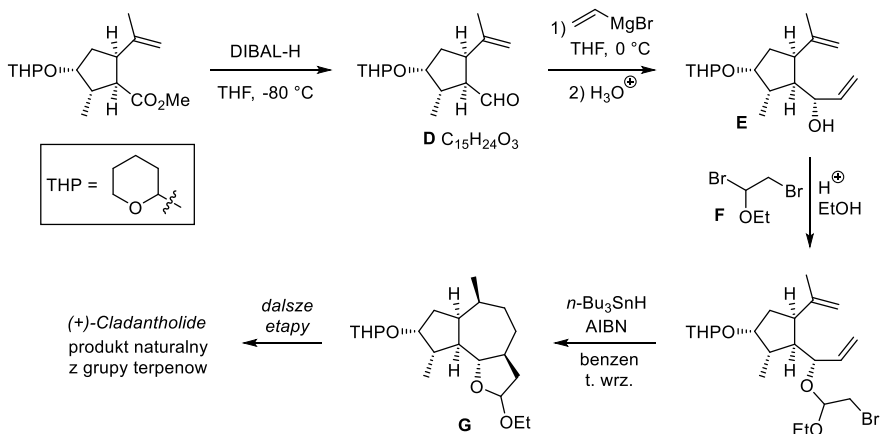
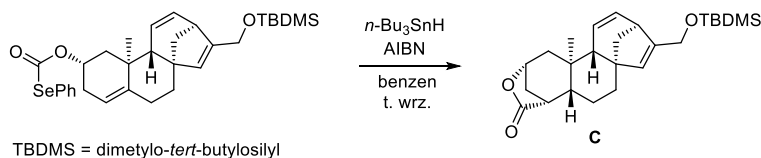
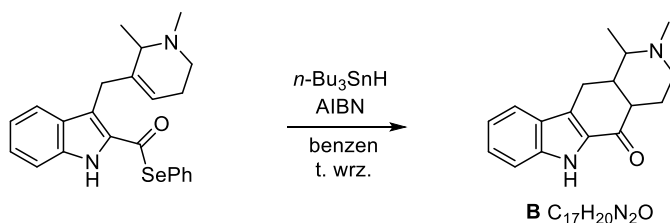
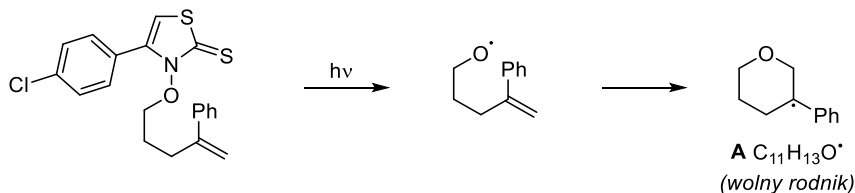
Podobnie jak baterie, superkondensatory przechowują energię, ale mogą być ładowane w ciągu kilku sekund lub kilku minut, podczas gdy baterie wymagają dłuższego czasu. Superkondensatory są znacznie trwalsze niż baterie i mogą wytrzymać miliony cykli ładowania. Jednak niska gęstość energii superkondensatorów sprawia, że nie nadają się one do długoterminowego magazynowania energii lub ciągłego zasilania.

<https://www.sciencedaily.com/releases/2024/04/240418165155.htm>

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a. Czynniki elektronowy (tworzenie trwalszego rodnika) oraz czynniki steryczne (przyłączenie do mniej zatłoczonego atomu wiązania podwójnego).

b.



c. Odpowiedź (II)

## Tworzywa sztuczne a emisja gazów cieplarnianych

Badanie przeprowadzone przez *Lawrence Berkeley National Laboratory* wykazało, że w 2019 r. produkcja pierwotnego plastiku wyemitowała do atmosfery około 2,24 miliarda ton metrycznych (t) równoważnika dwutlenku węgla, co stanowi 5,3% całkowitej emisji gazów cieplarnianych (GHG).

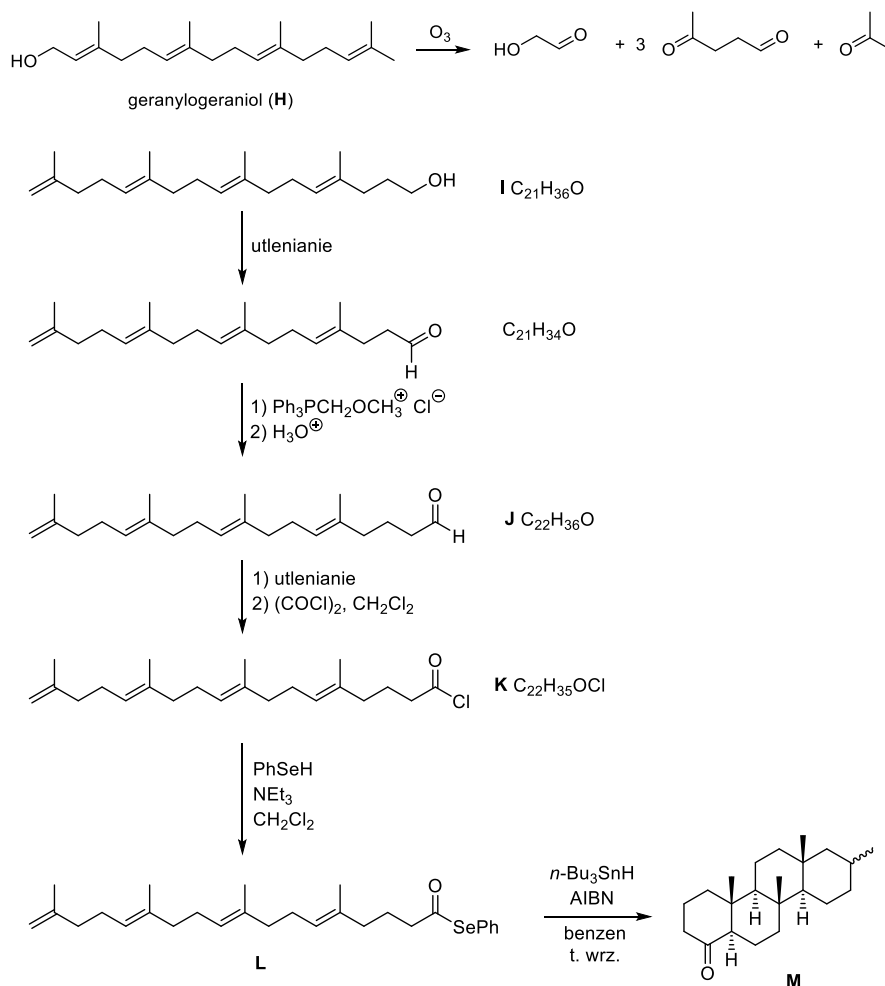
Według serwisu *Climate Watch*, w którym znajdują się otwarte dane, w tym samym roku emisje z lotnictwa i żeglugi osiągnęły 1,32 miliarda ton, a emisje ze składowisk i oczyszczania ścieków wyniosły łącznie 1,63 miliarda ton. Naukowcy szacują, że jeśli przemysł tworzyw sztucznych będzie się nadal rozwijał, produkcja tworzyw sztucznych może w efekcie stanowić od 21% do 31% całkowitej emisji gazów cieplarnianych.

Naukowcy Nihan Karali, Nina Khanna i Nihar Shah skupili się na dziewięciu rodzajach tworzyw sztucznych wytwarzanych z paliw kopalnych, które łącznie stanowią około 80% światowej produkcji. Należą do nich polietylen o małej i dużej gęstości, polipropylen, politereftalan etylenu i polichlorek winylu.

Naukowcy odkryli, że większość emisji pochodzi z etapów poprzedzających polimeryzację. Tworzenie monomerów stanowi źródło około 26%, rafinacja węglowodorów i produkcja innych składników tworzyw sztucznych generuje 29%, a wydobywanie ropy i gazu z ziemi jako surowca powoduje około 20% emisji gazów cieplarnianych powstających podczas produkcji tych tworzyw sztucznych.

<https://cen.acs.org/environment/greenhouse-gases/Plastic-production-belches-over-5/102/web/2024/04>

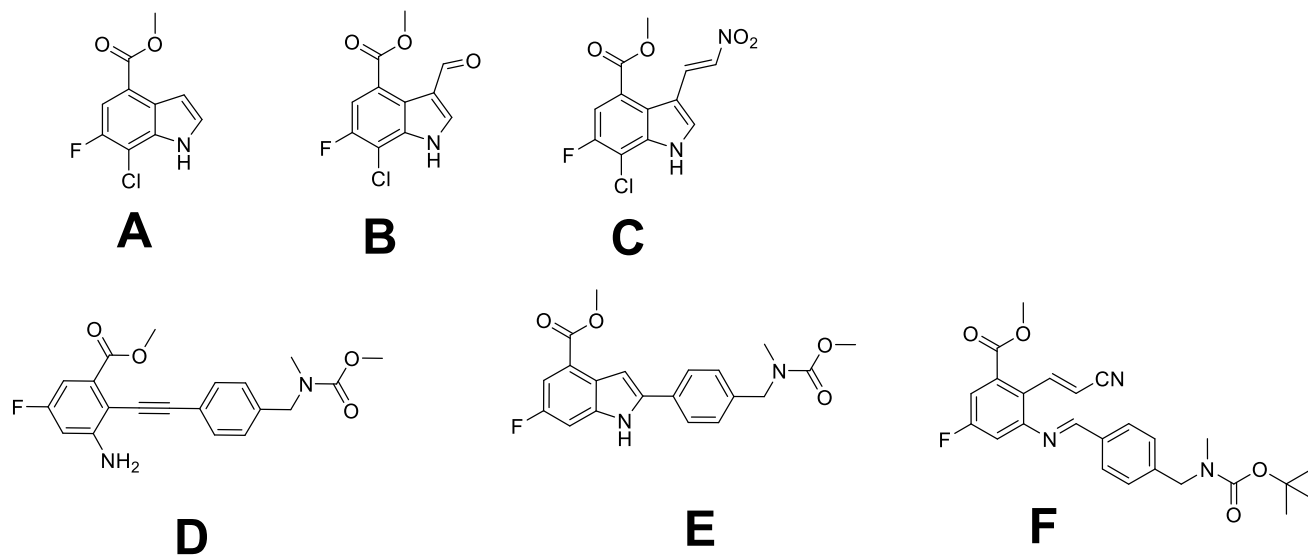
d.

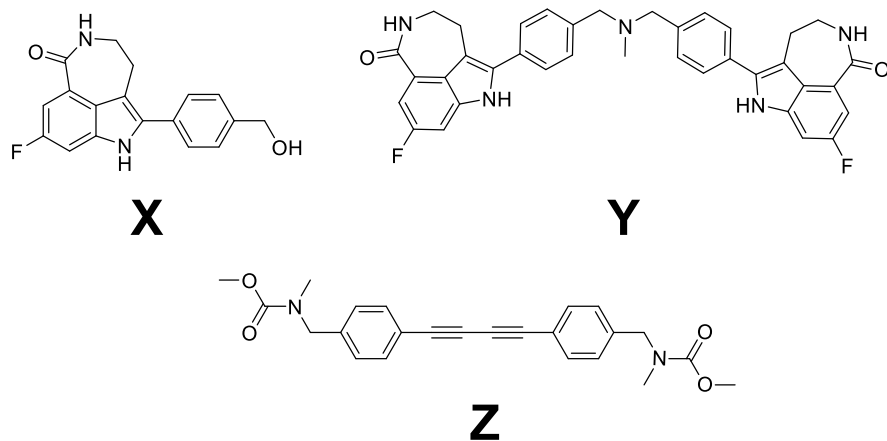


### ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

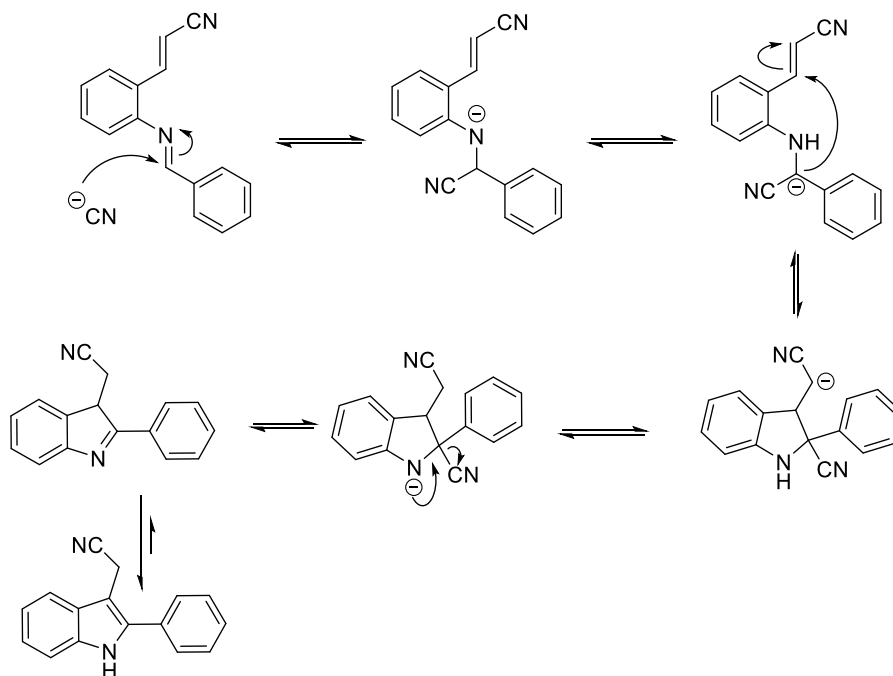
a. Wprowadzenie chloru ma na celu zablokowanie odpowiedniej pozycji pierścienia i zapewnienie regioselektywności etapu syntezy indolu. Chlor pełni tu zasadniczo funkcję grupy ochronnej.

b.

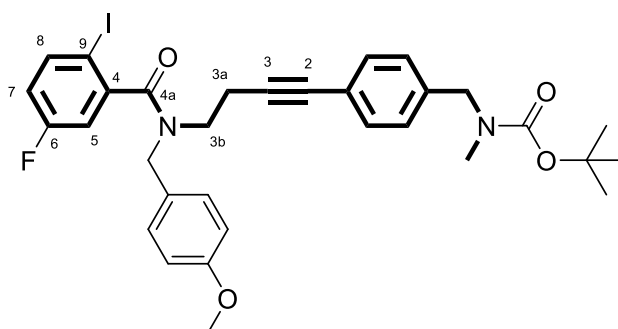




c. Mechanizm reakcji imino-Stettera



d.



Autorzy zadań:

zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Piotr Guńka, zadanie 3 – Maciej Chotkowski, zadanie 4 – Rafał Loska, zadanie 5 – Mikołaj Chromiński,

# Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



Szczegóły i formularz zamówienia na [www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/](http://www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/)

eprasa.pl 60968385f3

# Wydanie specjalne wersja elektroniczna

Plik PDF

**20 zł**

(w tym 8% VAT)



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