CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 6
listopad/grudzień 2018
337 (LXIV) indeks 354562
CENA 25,00 ZŁ
(w tym 5% VAT)

Kolagen – ważne białko

Kazimierz Fajans – trzy nominacje do nagrody Nobla

Fiolet świeci – chemiluminescencja związku manganu

Zadania:
- teoretyczne z 50. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej
- dla szkół podstawowych – Wodorotlenki

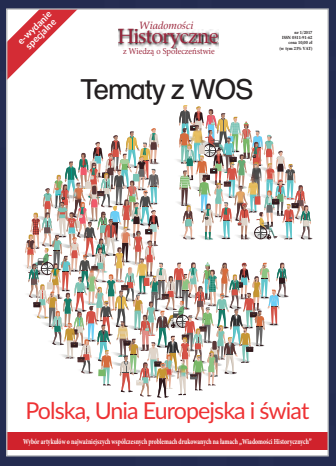
Tajemnice Zapachu

ISSN 0411-8634

Wydania specjalne

(tylko w wersji elekronicznej – pliki PDF)

2017



2016

Szczegóły na naszej stronie internetowej

www.aspress.com.pl/specjalne/

eprasa.pl 7b4bb077d3

Szanowni Państwo

Chyba bezpowrotnie minęły czasy, gdy granice między różnymi dziedzinami nauki były dość łatwe do zarysowania. Znakomitym tego przykładem jest opracowanie p. mgr Iwony Orlińskiej i p. mgr. Krzysztofa Orlińskiego o „Tajemnicach zapachu", zaczynające się od słów: „Węch jest najbardziej tajemniczym ze zmysłów". Pasjonujące, wielowątkowe rozważania o naturze zmysłu węchu i teoriach powstawania wrażeń węchowych uświadomią Państwu, że w tej materii, jak to ujmują Autorzy tytułując jeden z podrozdziałów: „więcej [jest] pytań niż odpowiedzi". Węch to jednak nie jedyny zmysł, który – mam nadzieję – ulegnie u Czytelników wyostrzeniu w trakcie lektury niniejszego numeru, ponieważ ucztą – z kolei dla wzroku – powinny stać się czarujące różnymi barwami obrazy zjawiska chemiluminescencji, ze szczegółowym przepisem p. mgr. Marka Plesa, jak dobrze nam znany z aptek nadmanganian potasu wykorzystać do przeprowadzenia eksperymentu, w którym związek manganu zabłyśnie choćby na chwilę pięknym, czerwono-pomarańczowym światłem...

Do laboratorium zaprasza także p. mgr inż. Andrzej Günther, pokazując na dwóch wybranych przykładach, jak z preparatów farmaceutycznych uzyskać czyste substancje aktywne. Z kolei pan mgr inż. Leszek Ruchomski przypomina, jakich naturalnych antybiotyków dostarcza nam żywność, co jest tematyką nad wyraz aktualną w smutnym jesienno-zimowym sezonie. Jednak nawet jeśli zdrowie nam teraz dopisuje, warto pomyśleć o nim także w dłuższej perspektywie i dowiedzieć się, czym jest i dlaczego ważny jest (nie tylko dla naszej skóry) kolagen oraz jakie mogą być skutki jego niedoboru – pisze o tym p. mgr Elżbieta Szczepańska.

Chciałbym też zwrócić uwagę Czytelników na kolejną część naszego cyklu o „Polskich chemikach u progu niepodległości", poświęconą tym razem Kazimierzowi Fajansowi, pióra p. prof. Jarosława Lewkowskiego.

Tradycyjnie zawarte w każdym numerze problemy egzaminacyjne i konkursowe na różnych poziomach nauczania obejmują tym razem kolejny zestaw zadań dla szkół podstawowych, pióra zespołu Autorów z Gliwic (z p. mgr inż. Ewą Trybalską jako Autorką także osobnego artykułu o interesującej imprezie popularyzującej chemię, adresowanej do dzieci) oraz pierwszą część zadań teoretycznych z 50. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO). Porównanie stopnia trudności zadań po raz kolejny dobitnie pokazuje, jak długą drogę najwybitniejsi uczniowie pokonują od pierwszych lekcji chemii do sukcesu w IChO...

Życzę Państwu przyjemnej lektury.

Spis treści

41 Naturalne antybiotyki występujące w żywności | Leszek Ruchomski

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** | Marek Orlik

6 **Tajemnice zapachu** | Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

44 **Kolagen, czyli o białku ważnym dla skóry i nie tylko** | Elżbieta Szczepańska

48 **Kazimierz Fajans – uczony, którego Europa nie chciała... (a Amerykanie wręcz przeciwnie)** | Jarosław Lewkowski

Metodyka i praktyka szkolna

11 **Uzyskiwanie substancji aktywnych z przeterminowanych tabletek oraz suplementów diety** | Andrzej Günther

16 **Fiolet świeci – chemiluminescencja powszechnie dostępnego związku manganu** | Marek Ples

20 **Program edukacyjny – Laboratorium „Małego Misia"** | Ewa Trybalska

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

Olimpiady i konkursy

22 **50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna – Bratysława, Praga 19-29 lipca 2018 r. Zadania teoretyczne – część I.** | Marek Orlik, Janusz Stępiński

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł (w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce i w spisie treści: Adobe Stock

NUMER 6 LISTOPAD/GRUDZIEŃ 2018 336 (LXIV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

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

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

eprasa.pl 7b4bb077d3

Bioniczna pieczarka jako źródło prądu

Poszukiwanie alternatywnych w stosunku do tradycyjnych i zarazem przyjaznych dla środowiska źródeł energii to jeden z najważniejszych współczesnych kierunków badań na styku nauki i technologii. Najnowszym, choć jeszcze bardzo wstępnym osiągnięciem w tej dziedzinie jest skonstruowanie „bionicznego grzyba" produkującego prąd elektryczny [1-3]. Istota tej konstrukcji wywodzi się z obserwacji, że różne mikroorganizmy, np. bakterie lub grzyby, tworzą kolonie, w których żyją w symbiotycznej zależności, sprzyjającej np. produkowaniu określonych substancji (w tym – antybiotyków). Badacze ze *Stevens Institute of Technology* w USA [3] skonstruowali układ, w którym wytworzono sztuczną symbiozę między… młodą pieczarką i cyjanobakteriami (sinicami). W tym scenariuszu grzyb jest źródłem wilgoci i pożywienia, a także pełni rolę ochronną dla cyjanobakterii, które z kolei, dzięki obecnemu w nich chlorofilowi, są źródłem energii na drodze fotosyntezy.

Zawieszone w hydrożelu cyjanobakterie zostały umieszczone na powierzchni kapelusza chroniącego je grzyba za pomocą techniki wydruku trójwymiarowego (3D). Jak wiadomo z podstawowego kursu termodynamiki, aby układ mógł uwolnić energię w postaci pracy elektrycznej, należy odpowiednio go skonstruować, tworząc ogniwo galwaniczne. W omawianym tu przypadku bionicznego grzyba uchwycenie energii elektrycznej nastąpiło dzięki wytworzeniu, także dzięki technologii druku 3D, „tuszu elektronicznego" zawierającego nanowstęgi grafenu i nałożeniu go w postaci struktury na kapeluszu grzyba. Następnie nadrukowano „tusz biologiczny" z cyjanobakteriami, rozkładając go spiralnie na powierzchni kapelusza tak, że w wielu punktach przecinał się z tuszem elektronicznym. W tych miejscach elektrony uzyskiwały możliwość przenoszenia się przez zewnętrzne błony komórkowe bakterii do przewodzących nanowstążek grafenu.

Foto © American Chemical Society

Oświetlanie takiego bionicznego grzyba inicjowało w cyjanobakteriach fotosyntezę, co powodowało przepływ prądu o natężeniu zaledwie 65 nanoamperów. To oczywiście bardzo niewielka wartość, ale pochodzi ona tylko z jednego źródła, czyli grzyba. Połączenie takich układów w sieć pozwoli wytworzyć sumaryczny prąd wystarczający np. do zasilenia diody LED. Również ewentualna optymalizacja tego bardzo wstępnego pomysłu może zwiększyć prąd płynący z pojedynczego bionicznego grzyba. Niezależnie od znikomej jeszcze wartości prądu można już teraz podziwiać inwencję badaczy, który skonstruowali tę niezwykłą pieczarkę, służącą czymś więcej niż tylko smakiem w trywialnej konsumpcji, a wcześniej stworzyli także „bioniczne ucho" [4]. Jest to kolejny przykład twórczego zastosowania w takich konstrukcjach tzw. funkcjonalnych nanomateriałów.

[1] https://nt.interia.pl/technauka/news-bioniczne-grzyby-wytwarzajace-prad,nld,2658870

[2] https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/presspacs/2018/acs-presspac-november-14-2018/bionic-mushroom-that-generates-electricity.html

[3] S. Joshi, E. Cook, M. S. Mannoor: Bacterial Nanobionic via 3D Printing, Nano Letters 2018 (w druku); https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.8b02642; DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02642

[4] M. S. Mannoor et al., Nano Letters 13(6) (2013) 2634-2639

Rekordowe stężenie gazów cieplarnianych

Rekordowe poziomy stężenia w atmosferze ziemskiej dwutlenku węgla, ale też metanu i podtlenku azotu, zarejestrowano w 2017 roku – wynika z najnowszego raportu Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO).

Jak pokazuje raport, w roku 2017 średnie światowe stężenie dwutlenku węgla (CO_2) osiągnęło poziom 405,5 ppm (cząsteczek na milion), bijąc kolejny rekord z 2016 r, wynoszący 403,3 ppm. To stężenie aż o 46 proc. więcej niż w czasach przedindustrialnych – alarmują autorzy opracowania. Wprawdzie wzrost stężenia CO_2 w ubiegłym roku był niższy, niż między 2015 i 2016 rokiem, kiedy silny był wpływ zjawiska El Nino – ale jest porównywalny z średnim rocznym przyrostem w ostatnich 10 latach.

Z raportu wynika, że w atmosferze wzrosła zawartość nie tylko dwutlenku węgla, ale i innych ważnych gazów cieplarnianych: metanu i podtlenku azotu.Stężenie metanu – drugiego po CO_2 najsilniejszego gazu cieplarnianego – sięgnęło w 2017 roku rekordowych 1859 ppb (cząsteczek na miliard), co oznacza, że jest obecnie o 157 proc. wyższe niż przed rewolucją przemysłową.

Z kolei podtlenek azotu przekroczył w 2017 r. poziom 22 proc. powyżej stężenia z czasów przedindustrialnych. Pomiary pokazują 329,9 cząsteczek na miliard tego związku w atmosferze. Szacuje się, że ok. 40 proc. jego emisji do atmosfery pochodzi z działalności człowieka, m.in. nawozów i przemysłu.

Autorzy raportu WMO ostrzegają też, że ponownie rośnie stężenie zakazanego trichlorofluorometanu (inaczej CFC-11 lub freonu 11), silnie niszczącego powłokę ozonową. Jego produkcja była na mocy protokołu montrealskiego z 1987 roku stopniowo wygaszana na całym świecie – w celu całkowitej likwidacji. Od roku 2012 tempo spadku zawartości CFC-11 w atmosferze jednak zwalnia, najprawdopodobniej wskutek nielegalnych emisji pochodzących z obszaru wschodniej Azji.

[1] http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C31844%2Craport-wmo-rekordowe-stezenie-gazow-cieplarnianych-w-atmosferze-w-2017-roku

eprasa.pl 7b4bb077d3

Antyrakowa mannoza?

Nieustanne poszukiwania substancji, które uwolniłyby ludzkość od chorób nowotworowych lub przynajmniej pozwalały je zawsze skutecznie leczyć, ostatnio zwróciły uwagę badaczy na cukier mannozę, należącą do aldoheksoz. W sklepach z suplementami diety można kupić D-mannozę, czasem w połączeniu z ekstraktem z żurawiny, jako substancję mającą wykazywać działanie leczące przewlekłe zapalenia dróg moczowych.

Antyrakowe działanie mannozy zostało zauważone w badaniach zespołu prof. Ryana z *Cancer Research Institute* (Wlk. Brytania), w składzie którego zwracają uwagę polskie nazwiska: Elżbiety Kani i Agaty Mrowińskiej. Mannozę zaaplikowano myszom z rakiem trzustki, płuc oraz skóry, które zostały wcześniej poddane tradycyjnej chemioterapii z użyciem cis-platyny i doksorubicyny. Uzyskane po podaniu mannozy wyniki sugerują, iż wzmocniła ona efekty chemioterapii poprzez spowolnienie rozwoju guzów i zmniejszenie ich rozmiarów.

W badaniach *in vitro* wykazano działanie mannozy także na komórki nowotworowe białaczki, raka kości, jajnika i raka jelita grubego. Działanie mannozy polega prawdopodobnie na tym, że transportowana jest do komórek nowotworowych tą samą drogą jak odżywiająca je glukoza, ale gromadzi się w nich w postaci mannozo-6-fosforanu, co blokuje łańcuch metaboliczny glukozy. Podatność komórek nowotworowych na mannozę zależy także od poziomu enzymu izomerazy fosfomannozowej (PMI). Te obiecujące badania są jeszcze we wstępnym stadium i będą musiały być przeprowadzone w końcu także na ludziach. Badacze mają wielką nadzieję, że mannoza okaże się tanim i bezpiecznym lekiem antynowotworowym. Cóż, miejmy i my nadzieję…

[1] https://nt.interia.pl/raporty/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-mannoza-sposobem-na-raka,nld,2691932
[2] P. S. Gonzalez et al.: Mannose impairs tumour growth and enhances chemotherapy, Nature, 563 (2018) 719 – 723; https://www.nature.com/articles/s41586-018-0729-3

Biocegły z moczu

Żyjący w XVII i XVIII wieku niemiecki alchemik Hennig Brand w 1669 roku odkrył fosfor, odparowując mocz do oleistej konsystencji tak wyczerpująco, że część związków organicznych w nim zawartych uległa zwęgleniu, ale w oleistej fazie pozostały jeszcze związki fosforanowe. Dalsze prażenie spowodowało redukcję fosforanów węglem do białego fosforu, pojawiającego się w postaci par, kondensujących po ochłodzeniu do biało-żółtej, woskowatej substancji. W ten sposób z 5500 litrów (!) moczu Brand uzyskał 120 g białego fosforu [1]. Utleniając się w kontakcie z powietrzem (co zrozumiano oczywiście później) fosfor wykazywał słabą zielonkawą chemiluminescencję.

Wydawać by się mogło, że na tym historycznym przykładzie zastosowanie moczu do izolowania jego składników w makroskali się skończyło. Okazuje się jednak, że biomasa zawarta w moczu może mieć bardzo użyteczne zastosowanie do produkcji… biocegieł, co zaproponowano ostatnio na Uniwersytecie w Kapsztadzie [2, 3]. Mocz pochodzący ze specjalnie skonstruowanych pisuarów był mieszany z luźnym piaskiem zawierającym bakterie wytwarzające enzym o nieprzypadkowej nazwie: ureaza. Katalizuje on rozkład związku organicznego – mocznika do nieorganicznych produktów: amoniaku i dwutlenku węgla, z którego i z pozostałych składników moczu powstaje węglan wapnia, cementujący piasek w temperaturze pokojowej. Należy zwrócić uwagę, że tradycyjne cegły trzeba wypalać w temp. ok. 400 °C, a ponadto dwutlenek węgla jest wtedy emitowany do atmosfery, podczas gdy w procesie tworzenia biocegieł jest wiązany.

Do wyprodukowania jednej biocegły potrzeba jednak około 20 litrów moczu i w tej kwestii nieocenioną, czynną pomoc okazali m.in. studenci macierzystego uniwersytetu. Tak powstałe biocegły mają jasnoszary kolor i można oczywiście modyfikować ich wielkość i kształt, a także wytrzymałość. Autorzy tego wynalazku spodziewają się jego komercjalizacji w ciągu 10-20 lat, po zakończeniu badań laboratoryjnych. Idea ta nie jest jednak całkowicie oryginalna, ponieważ pomysł wywodzi się z USA i był tam wstępnie weryfikowany z użyciem „sztucznego moczu", czyli laboratoryjnego roztworu o składzie przypominającym mocz. Trzeba było inwencji, odwagi i zapobiegliwości badaczy i studentów z Kapsztadu, aby wcielić w życie ten szczególny przykład recyklingu…

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Hennig_Brand
[2] https://nt.interia.pl/technauka/news-udalo-sie-stworzyc-cegly-z-moczu,nld,2652220
[3] https://www.news.uct.ac.za/article/-2018-10-24-world-first-bio-bricks-from-urine

Oprac. Marek Orlik, Fot. Fotolia

eprasa.pl 7b4bb077d3

Tajemnice zapachu

Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

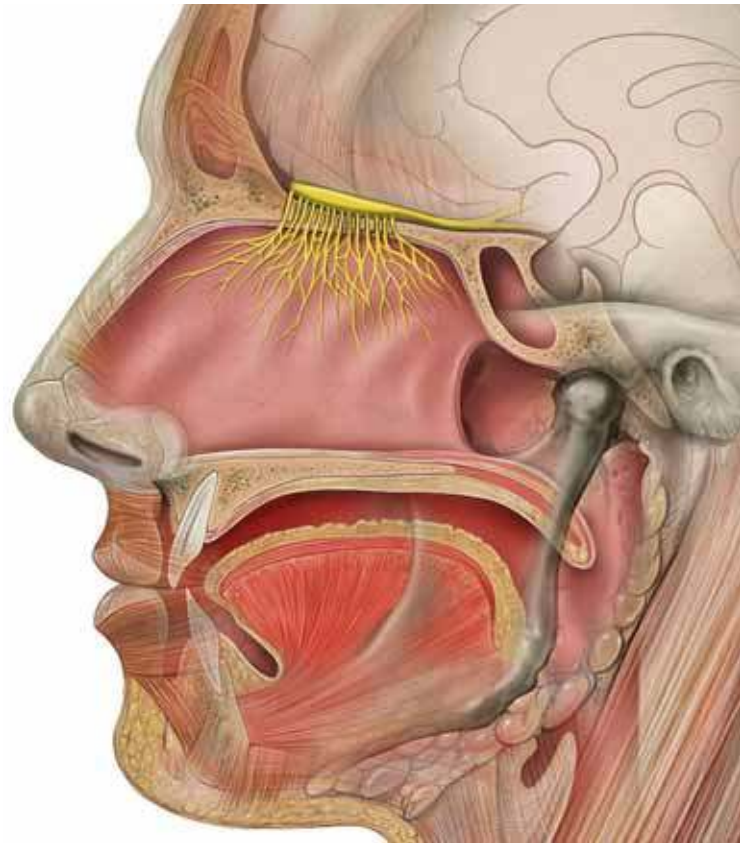
Węch jest najbardziej tajemniczym ze zmysłów. Nadal nie poddaje się dociekliwości badaczy i nie ma jednej, powszechnie uznanej teorii, która wyjaśniałaby wszystkie jego zagadki. Choć problematyka odczuwania zapachu wchodzi w zakres biologii, to chemicy również znajdą w niej interesujące zagadnienia. W niniejszym artykule spróbujemy przybliżyć czytelnikom niektóre aspekty działania naszego zmysłu powonienia.

Krótko o fizjologii

Pierwsze komórki odgrodziły wewnętrzny porządek od zewnętrznego chaosu, ale nadal musiały kontaktować się z otoczeniem, np. wykrywając związki służące im za pokarm. W ten sposób powstały zaczątki pierwotnych zmysłów chemicznych: węchu i smaku. Na początku stanowiły jedność, a i dzisiaj nie u wszystkich organizmów są rozdzielone. W toku ewolucji zwierzęta nauczyły się również korzystać z bodźców fizycznych, co pozwoliło na rozwój dotyku, słuchu i wzroku. Te ostatnie wydają się ważniejsze, ale to tylko ludzki punkt widzenia. Organizmy nadal wąchają otoczenie, a uzyskane tą drogą informacje są znacznie istotniejsze niż się na pierwszy rzut oka wydaje. Także dla wzrokowców i słuchowców, człowieka nie wyłączając. Węch jest najważniejszym zmysłem dla wielu zwierząt, w tym i ssaków. To dziedzictwo ich historii rodowej, podczas której przez większość czasu skazane były na nocny żywot w cieniu panujących gadów. Ludziom, posługującym się głównie wzrokiem, trudno wyobrazić sobie, jak postrzega świat zwierzę, którego podstawowym zmysłem jest węch, na przykład pies.

Podczas wdechu strumień powietrza wpada do nosa i – zanim przejdzie dalej – uderza w wyspecjalizowaną tkankę: nabłonek węchowy o powierzchni kilku centymetrów kwadratowych. W nim mieszczą się zakończenia komórek nerwowych (ich liczba sięga 50 mln) odbierających bodźce zapachowe. Sygnały z receptorów biegną nerwem czaszkowym I (węchowym) do opuszki węchowej w mózgu. Stamtąd przesyłane są do dalszych części mózgu: hipokampu i ośrodków korowych węchu. [1]

Mózg przechowuje wzorce zapachów specyficzne dla każdego gatunku (uczymy się ich przez całe życie). Człowiek potrafi rozpoznać około 10 tysięcy woni, a wyćwiczeni specjaliści, np. z branży perfumeryjnej czy degustatorzy win – jeszcze więcej.



Unerwienie narządu węchu, nad jamą nosową znajduje się opuszka węchowa (autor: Wikimedia/Opt1cs).

Zapachy wywołują reakcje organizmu, zarówno świadome (np. skrzywimy się czując niemiłą woń), jak i podświadome. Oddzielnym zagadnieniem jest działanie feromonów, które nie są świadomie odbierane jako zapach. Służą do przesyłania informacji pomiędzy osobnikami tego samego gatunku: o gotowości do rozrodu, zagrożeniach, występowaniu pożywienia czy własności terytorium. Naukowcy wątpią, czy feromony działają także na człowieka, co nie przeszkadza producentom reklamować specyfików rzekomo je zawierających, które mają gwarantować powodzenie u płci przeciwnej. Katalog skojarzeń zapachowych jest również szeroko wykorzystywany przez specjalistów od marketingu z innych branż. To ich pomysłem jest aromatyzowanie powietrza w sklepach w okresie przedświątecznym wonią choinek i pierników, co u prawie każdego wywołuje pozytywne emocje i zwiększa chęć na zakup prezentów. Woń świeżego pieczywa w dziale spożywczym sprawi zaś, że „ślinka sama cieknie do ust" i w efekcie chętniej zapełniamy koszyki.

Więcej pytań niż odpowiedzi

Tytuł dobrze oddaje stan wiedzy o wrażeniach zapachowych. Dla zmysłów reagujących na bodźce fizyczne (wzrok, słuch, dotyk) skonstruowano sztuczne odpowiedniki: elementy światłoczułe, mikrofony, sensory dotyko-

eprasa.pl 7b4bb077d3

we. Z węchem i smakiem nie jest tak łatwo i nie można przyjąć, że istnieje „sztuczny nos” (czy też „sztuczny język”), choć w przybliżeniu odpowiadający ludzkiemu organowi. [2] Głównym powodem trudności konstrukcyjnych jest liczba rodzajów receptorów węchowych. Wzrokowi wystarczą trzy rodzaje czopków wrażliwych na światło czerwone, zielone i niebieskie (paleta barw podstawowych innych organizmów bywa większa) oraz pręciki warunkujące widzenie w warunkach słabego oświetlenia. Smaków podstawowych jest pięć: słodki, słony, kwaśny, gorzki i umami (mięsny). Tyle też naliczono rodzajów receptorów tego zmysłu. Dotyk i słuch to zmysły reagujące na nacisk i zmiany ciśnienia. Natomiast w przypadku węchu nie wiadomo, ile jest zapachów podstawowych, a nawet czy one w ogóle istnieją (choć poszukiwano ich już od starożytności). Ilościowy pomiar wrażeń węchowych również sprawia kłopoty. Dla wzroku i słuchu wystarczy podać długości fal i ich natężenia, dla dotyku – siłę nacisku. Smak także można opisać liczbami, np. porównać słodkość różnych substancji.

Dla węchu określono jedynie próg wrażliwości na daną substancję jako jej stężenie w jednostce objętości powietrza. Nie jest natomiast przesadą stwierdzenie, że każda z osób wąchających tę samą substancję inaczej opisze swoje odczucia. Niektórzy są zupełnie niewrażliwi na pewne zapachy, statystycznie płeć piękna ma czulsze nosy od mężczyzn. Również osoby dotknięte bólami migrenowymi są wrażliwsze niż reszta populacji. To sugeruje uwarunkowania genetyczne, a więc obecność specyficznych białek w receptorach.

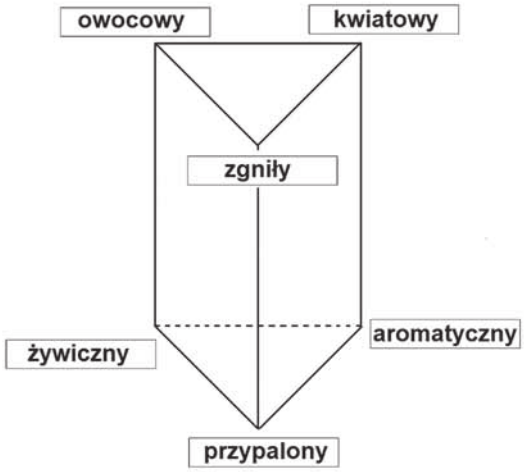
Co jednak sprawia, że dana substancja wywołuje właśnie takie, a nie inne wrażenie węchowe? Z pewnością decyduje o tym budowa jej cząsteczek. Ale dlaczego związki o zbliżonej strukturze często pachną zupełnie różnie, a całkowicie do siebie niepodobne – prawie identycznie? Dlaczego większość estrów wywołuje przyjemne wrażenia, a związków siarki pachnie niemiło? I w końcu – dlaczego w ogóle coś pachnie, a coś innego wcale? Na te pytania próbuje odpowiedzieć kilka teorii, które przedstawimy niżej. [3]

Jak zamek i klucz

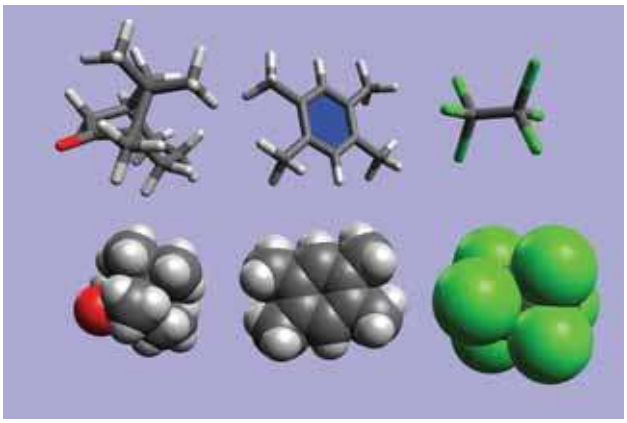
Teoria strukturalna zakłada, że molekuły zapachowe pasują do receptorów jak „klucz do zamka”. To stwierdzenie Hermana Emila Fischera, niemieckiego chemika, laureata Nagrody Nobla z 1902 roku za prace nad syntezą i ustaleniem budowy cukrów i puryn, przywodzi na myśl działanie enzymów. Dopasowanie cząsteczki do wgłębienia na powierzchni receptora (jak substratu do centrum aktywnego enzymu) decyduje o jej zapachu. Tak w skrócie przedstawia się stereochemiczna teoria zapachu opracowana przez brytyjskiego biochemika Johna E. Amoore’a w latach 50-tych ubiegłego wieku. Na podstawie analizy literatury chemicznej Amoore wyróżnił siedem zapachów podstawowych: kamforowy, piżmowy, kwiatowy, miętowy, eteryczny, ostry oraz gnilny (pozostałe są ich kombinacją). Molekuły związków o zbliżonym zapachu mają również podobną budowę, np. cząsteczki o kształcie kulistym pachną jak kamfora, a związki siarki charakteryzują się nieprzyjemną wonią.

Teoria strukturalna odnotowała liczne sukcesy. Na przykład zdołała wytłumaczyć zobojętnienie na zapach po pewnym czasie jego oddziaływania. Efekt jest spowodowany zablokowaniem wszystkich receptorów przez cząsteczki będące nośnikami woni – identycznie jak w przypadku enzymów zajętych przez nadmiar substratów. Natomiast za moc zapachu odpowiada siła wiązania molekuły zapachowej z receptorem.

Jednak nie zawsze można było określić zależność pomiędzy budową chemiczną a zapachem związku i jedynie z małym prawdopodobieństwem przewidzieć woń substancji przed jej otrzymaniem. Wyzwaniem stało się również wytłumaczenie intensywnego zapachu małych cząsteczek, np. siarkowodoru i amoniaku, które nie są w stanie wypełnić całego zagłębienia na powierzchni receptora. Zwiększenie liczby zapachów podstawowych

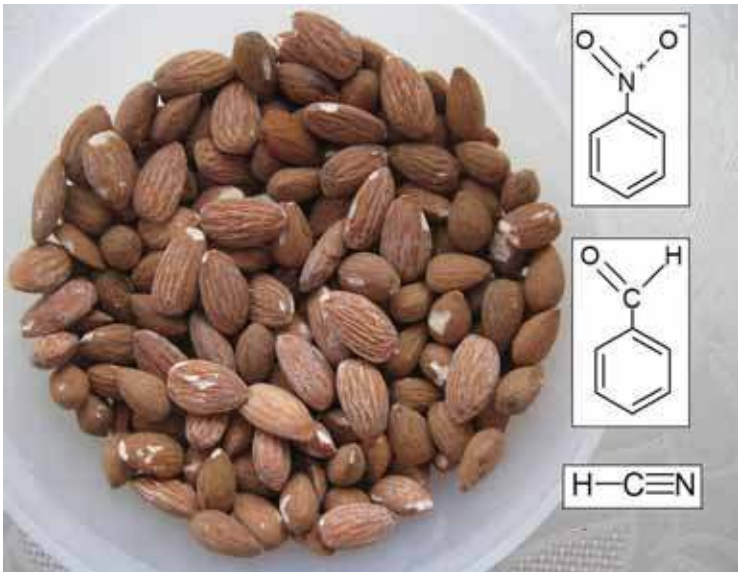


Rys. 1. Pryzma zapachów podstawowych według Hansa Henninga (1915) – jeden z najbardziej znanych modeli historycznych. Każda z substancji zapachowych znajduje się na wierzchołku, krawędzi lub ścianie graniastosłupa. Na przykład zapach wanilii jest kwiatowy i aromatyczny (położenie na pionowej krawędzi).



Rys. 2. Trzy związki o zapachu kamfory i odmiennej budowie (od lewej): (+)-kamfora, 1,2,4,5-tetrametylobenzen, heksachloroetan. Ich cząsteczki mają kulistą budowę. [3]

eprasa.pl 7b4bb077d3



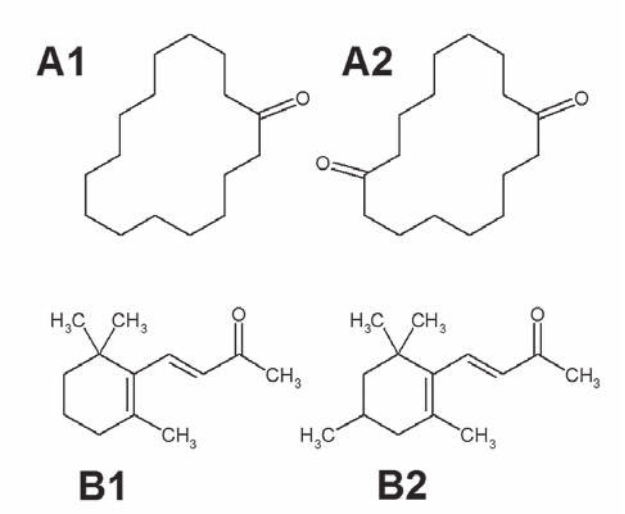
Rys. 3. Związki o zapachu migdałów: dwa pierwsze o zbliżonej budowie, trzeci to mała cząsteczka. Pierwszy (nitrobenzen) i trzeci (cyjanowodór) są silnymi truciznami. Aldehyd benzoesowy jest składnikiem olejków zapachowych.

i inne korekty teorii wprowadzone przez Amoore'a i jego następców nie rozwiązały jednak wszystkich problemów. [2, 4]

Drgania cząsteczek

Ruch drgający atomów w cząsteczkach nie ustaje nawet w temperaturze zera bezwzględnego. Kwanty energii pasujące do przerw pomiędzy poziomami oscylacyjnymi położone są w zakresie podczerwieni. Spektroskopia oscylacyjna cząsteczek to jedno z podstawowych narzędzi badawczych chemika. Drgania molekuł są również podstawą kolejnej teorii zapachu, która powstała krótko po omówionej w poprzednim rozdziale.

Na podstawie porównania widm oscylacyjnych związków oraz ich zapachu doszukano się korelacji pomiędzy nimi (Robert H. Write, Malcolm Dyson). Charakterystyczne drgania mieściły się szczególnie w paśmie tzw. częstości osmicznych (gr. *osme* = zapach), położonym w zakresie od 500 cm^{-1} do 50 cm^{-1} („centymetr odwrotny" to jednostka energii stosowana w spektroskopii i oznaczająca liczbę długości fal promieniowania mieszczących się na odcinku 1 cm). Oscylacje z tego zakresu powodowały na zasadzie rezonansu drgania cząsteczek receptora znajdujących się w nabłonku węchowym, co wywoływało zmiany w ich strukturze i wysłanie impulsu nerwowego. Twórcy teorii wibracyjnej sugerowali istnienie około 20 rodzajów receptorów, a więc tyle samo zapachów podstawowych.



Rys. 4. Związki o podobnej strukturze, ale odmiennym zapachu: A1 – piżmo, A2 – bez zapachu, B1 – fiołki, B2 – suche liście. [3]

Lata 70-te ubiegłego wieku to okres zaciętej rywalizacji zwolenników obu teorii. Wibracjoniści wyjaśnili wspomniany wyżej problem zapachu małych cząsteczek, z którym nie mogła poradzić sobie teoria strukturalna. W ich widmach występują częstotliwości znajdujące się także w widmach większych molekuł o zbliżonym zapachu.

Jednak teoria wibracyjna stanęła wobec problemów nierozwiązywalnych na jej gruncie. Wymiana izotopowa atomów w cząsteczkach nie powoduje zmian zapachu, ale widma obu odmian różnią się od siebie. Zostaje natomiast zachowany kształt cząsteczek, co przemawia na korzyść teorii strukturalnej. Z kolei izomery optyczne o identycznych widmach czasem różnią się wonią. Dla przykładu: (S)-karwon ma zapach kminku, (R)-karwon zaś mięty (Rys. 5). Problem powstały dla teorii wibracyjnej był łatwy do wyjaśnienia przez konkurentów: enzymy (a receptory węchowe mają działać jak one) bez trudu rozróżniają izomery optyczne związków.

Podobnie jak w przypadku teorii strukturalnej, odpowiedzią na pojawiające się trudności były modyfikacje założeń. Najdalej chyba posunął się włoski biofizyk Luca Turin, który uważa, że nabłonek węchowy działa na podobieństwo skaningowego mikroskopu tunelowego. Według Turina elektrony przepływają pomiędzy fragmentami receptora tylko wtedy, gdy pomiędzy nimi znajdzie się fragment molekuły zapachowej o określonej częstości drgań oscylacyjnych. Zmiany w strukturze receptora powodują powstawanie impulsu nerwowego. Modyfikacja wyjaśnia problem izomerów optycznych: do zagłębienia na powierzchni receptora pasuje tylko jeden z nich i to on powoduje tunelowanie elektronów i przepływ prądu. Turin dokonał więc swego rodzaju syntezy obu teorii, jednak jego wyjaśnienie powstawania wrażenia zapachowego wielu naukowcom wydaje się zbyt kontrowersyjne. [2, 4]

Pułapka na molekułę

Rezultaty badań w dziedzinie genetyki i biologii molekularnej przyniosły jeszcze jeden model działania receptorów węchowych, prawdopodobnie najbardziej zbliżony do stanu faktycznego. Odkrycia zostały kilkakrotnie wyróżnione Nagrodą Nobla, co świadczy o ich randze.

Białka receptorów węchowych u człowieka są kodowane przez ponad 600 genów, z czego ponad 300 jest aktyw-

eprasa.pl 7b4bb077d3

nych. To największa grupa zbliżonych działaniem genów w ludzkim DNA. Stanowi ona około 2% całości genomu, a poszczególne geny znajdują się w większości chromosomów. Geny kodujące receptory zapachowe są aktywne tylko w neuronach węchowych, przy czym neurony te mają zdolność odnawiania się podczas całego życia organizmu (tylko nieliczne komórki nerwowe to potrafią). Za odkrycie i wyjaśnienie działania genów kodujących białka receptorów zapachu amerykańscy lekarze Linda B. Buck i Richard Axel otrzymali w roku 2004 medycznego Nobla. [5]

Białka receptorów należą do białek położonych w błonie komórkowej. Tworzy je łańcuch aminokwasów skręcony w α-helisę i silnie pofałdowany. Zupełnie jak krawiecki ścieg, łańcuch białka siedmiokrotnie przeszywa błonę komórkową. Stąd też wywozi się nazwa tych białek: siedmiohelikalne transmembranowe receptory komórkowe (ang.: *Seven-Transmembrane Domain Receptors*, w skrócie 7TM). Inna ich nazwa to receptory sprzężone z białkami G (ang. *G Protein-Coupled Receptor*, w skrócie GPCR). Za badania nad działaniem receptorów tego rodzaju Nagrodę Nobla z chemii w roku 2012 przyznano amerykańskim biochemikom: Robertowi Lefkowitzowi i Brianowi Kobilce (obaj pochodzą z rodzin emigrantów z Polski). [6]

Fragmenty receptorów wystające na zewnątrz komórki tworzą zagłębienie (pułapkę), do którego może wpaść cząsteczka o pasującej strukturze. Do części zanurzonej w cytoplazmie przyłączona jest cząsteczka białka typu G. Odkrycie i wyjaśnienie roli tych białek zostało nagrodzone medycznym Noblem w roku 1994, a laureatami zostali amerykańscy biochemicy Alfred Gilman i Martin Rotbell. [7]

Wiązanie cząsteczki zapachowej powoduje zmiany strukturalne receptora obejmujące również jego część wewnątrzkomórkową. To zaś prowadzi do aktywacji i odłączenia białka G. Do wewnętrznej części receptora przyłącza się kolejna cząsteczka białka G i cykl ulega powtórzeniu. Koniec procesu następuje, gdy molekuła zapachowa zostanie uwolniona lub zdegradowana przez enzymy stale czyszczące nabłonek węchowy. Aktywowane białko G uruchamia cykl biochemicznych przemian powodujący wysłanie sygnału nerwowego. Podczas wiązania jednej cząsteczki zapachowej receptor jest w stanie aktywować aż kilkaset cząsteczek białka G. Tak duży współczynnik wzmocnienia sygnału pozwala organizmowi zareagować nawet na śladowe ilości substancji zapachowych. Ludzki nos jest zatem czułym detektorem, co wyróżnili organizatorzy ostatniej edycji Nagród IgNobla. W dziedzinie biologii doceniono międzynarodowy zespół za udowodnienie, że degustatorzy win potrafią wyczuć obecność jednej muszki owocowej, która utopiła się w butelce wina. Co więcej, specjaliści są nawet w stanie rozpoznać płeć owada (samice wydzielają inne feromony niż samce)! [8]

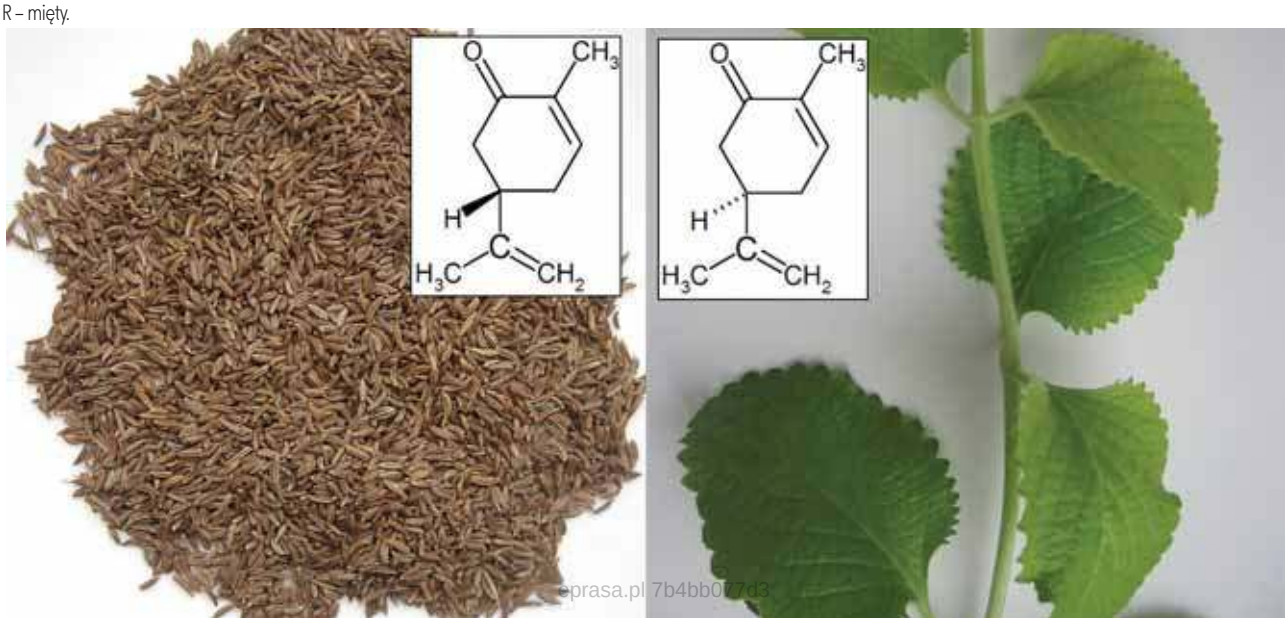
W każdej komórce węchowej aktywne jest tylko jedno białko receptorowe. Oznacza to, że neurony są wyspecjalizowane w reagowaniu na pojedynczy zapach lub też klasę podobnych zapachów. Wyczuwalnych woni jest jednak znacznie więcej niż rodzajów receptorów. Cząsteczki zapachowe jednocześnie aktywują kilka rodzajów receptorów, a mózg tworzy wrażenie zapachu na podstawie całej sekwencji sygnałów pochodzących z określonych miejsc w opuszce węchowej. W skład naturalnych aromatów wchodzi nawet ponad 100 różnych związków, co pozwala uzmysłowić sobie złożoność procesu powstawania odczucia zapachu.

Krótka instrukcja używania nosa (w laboratorium)

Komu z nas nie stanęły „świeczki w oczach", gdy zbyt łapczywie zaciągnął się amoniakiem wydzielanym w reakcji? Co prawda znakomicie odblokowuje zapchany nos i – jak wiadomo z XIX-wiecznych powieści – pomagał cucić omdlałe niewiasty, ale nadmierna ekspozycja na ten związek nie jest zalecana. W laboratorium organ powonienia chemika wielokrotnie spełnia rolę detektora, a i w szkole identyfikacja amoniaku na podstawie jego woni to również często wykonywane ćwiczenie.

Aby uniknąć przykrych sytuacji (np. zachłyśnięcia się amoniakiem), które mogą zniechęcić uczniów do ekspery-

Rys. 5. Izomery optyczne karwonu – jeden z najbardziej spektakularnych przykładów różnic zapachowych związków o podobnej budowie. Odmiana S ma zapach kminku, odmiana R – mięty.



prasa.pl 7b4bb0f7d3

mentowania, powinniśmy od początku uczyć ich, jak prawidłowo wąchać substancje chemiczne. Nie ukrywamy, że poniższy instruktaż oparty jest i na naszych osobistych doświadczeniach z laboratorium …

Przede wszystkim nie wolno pochylać się nad naczyniem, z którego wydziela się gaz lub opary. Zapach należy skierować wachlującym ruchem dłoni (to zachowanie charakteryzujące doświadczonego chemika). Nie wolno również zaczerpnąć powietrza „pełną piersią", lecz pozwolić, aby woń związku sama dotarła do nosa. Doświadczenia przebiegające z wydzielaniem gazów najlepiej wykonywać pod sprawnym i działającym wyciągiem tak, aby w każdej chwili można odgrodzić się od niemile pachnących lub szkodliwych substancji.

Pieniądze jednak pachną

Już cesarz Wespazjan stwierdził, że pieniądze nie śmierdzą, ale od dawna wiadomo, że miewają także przyjemną woń. Pachnący biznes liczony jest w miliardach dolarów rocznie. I nie jest to tylko przemysł perfumeryjny, ale także wytwarzający sztuczne aromaty spożywcze (tańsze niż naturalne i których podaż nie jest uzależniona od kaprysów pogody), środki czystości i kosmetyki. Również przemysł tworzyw sztucznych to duży odbiorca środków zapachowych neutralizujących przykrą woń plastików i gumy.

Choć ludzie od tysiącleci stosują substancje zapachowe i intensywnie je badają, to w tworzeniu pachnideł nadal więcej jest sztuki niż wiedzy. Składnikami olejków zapachowych są dziesiątki różnych związków, które tylko razem wytwarzają pożądany aromat. Postęp nauki i techniki pozwala dzisiaj analizować nawet złożone mieszaniny substancji (główną rolę odgrywa tu chromatografia gazowa). Jednak często o zapachu decydują nie te związki, których w mieszaninie jest najwięcej, lecz obecne w ilościach śladowych. Podczas komponowania aromatów nadal nic nie zastąpi nosa specjalisty. A taka sytuacja przekłada się na wysokie ceny pachnących produktów.

Osobnym zagadnieniem jest ponowne wykorzystanie woni wydzielanej przez organizm człowieka do celów diagnostyki medycznej. Ponowne, bo wąchanie skóry pacjenta już w starożytności było praktykowane przez lekarzy, np. zapach acetonu jest charakterystycznym objawem w przypadku cukrzycy. „Bukiet zapachowy" jest swoisty dla każdego i zmienia się m.in. w zależności od stanu zdrowia i diety. To niesie potencjalnie duże możliwości bezinwazyjnej, bezpiecznej diagnostyki stanu zdrowia, oczywiście już przy pomocy wyspecjalizowanej aparatury.

Dlaczego coś pachnie?

Końcowe pytanie zdaje się bardziej pasować do dysputy filozoficznej niż artykułu zamieszczonego w „Chemii w Szkole", ale to przedstawiciele nauk ścisłych mogą udzielić na nie odpowiedzi. Za odczucie zapachu odpowiada mózg, sterujący postępowaniem ludzi i zwierząt. Kieruje ich zainteresowanie w stronę przyjemnych woni i ostrzega przed brzydko pachnącymi obiektami. Przyjemne jest zaś to, co jest korzystne dla danego gatunku, a niemile pachną rzeczy, od których lepiej trzymać się z daleka. Dla przykładu: odpychający zapach amoniaku i siarkowodoru to zwiastun rozkładu białek w pożywieniu, a zepsuty pokarm może spowodować zatrucie. Jednak dla padlinożerców woń tych dwóch związków zwiastuje wspaniałą ucztę. Przyjemny zapach estrów wydzielanych przez dojrzałe owoce zapowiadał obfity posiłek dla nadrzewnych małp (naszych odległych przodków). Zapach odchodów z kolei każe trzymać się od nich z daleka (mogą zawierać chorobotwórcze bakterie i pasożyty), ale przyciąga odżywiające się nimi owady.

Tlen, choć dla większości organizmów jest niezbędny do życia, wcale nie pachnie. Fakt ten zdaje się zaprzeczać twierdzeniu z poprzedniego ustępu o powiązaniu odczucia zapachu z istotnością danego czynnika dla organizmu. Jednak tlen zawsze jest obecny w naszym otoczeniu i jego zapach wkrótce stałby się nieodczuwalny z powodu zobojętnienia na ciągłą ekspozycję. Ponadto w historii nie zdarzały się jego niedobory i ewolucja, kierując się zasadą najmniejszego wysiłku, zrezygnowała z wykrywania O_2 przez organy węchowe. Tlen wraz z pozostałymi gazami atmosferycznymi stanowi tło zapachowe („poziom zerowy" dla innych woni). Dwutlenek węgla, choć może stanowić truciznę, również nie pachnie. W naturalnych warunkach jego stężenie rzadko zagraża życiu, a ponadto organizmy dysponują innymi mechanizmami monitorowania (np. kontrola poziomu zakwaszenia krwi), co pozwala im w porę zareagować. Śmiertelna trucizna – bezwonny tlenek węgla – prawie zupełnie nie występuje w naturze, ale coraz częściej w otoczeniu człowieka. W tym przypadku brak wewnętrznych mechanizmów kontroli musimy uzupełniać sztucznymi czujnikami.

Obiektywnie rzecz biorąc, nic zatem nie pachnie brzydko ani przyjemnie. Zapach to informacja ze strony układu nerwowego, że dana substancja jest dla nas korzystna lub szkodliwa i warto po nią sięgnąć lub też należy trzymać się od niej z daleka. Mimo że nauka udzieliła już wielu wyjaśnień dotyczących zagadek węchu, nadal pozostaje on najbardziej tajemniczym ze zmysłów.

Mgr Iwona Orlińska
Mgr Krzysztof Orliński
I Liceum Ogólnokształcące w Końskich

Literatura:

[1] https://pl.wikipedia.org/wiki/Węch
[2] Pecul M.: *Elektroniczne nosy*, „Wiedza i Życie", nr 7/2007, dostęp on-line: http://archiwum.wiz.pl/1998/98072400.asp
[3] Mizerski W.: *Czym to pachnie?*, „Kurier Chemiczny", nr 4 (4), 1991, s. 1–7, dostęp on-line: http://chemfan.pg.gda.pl/Publikacje/Czym_to_pachnie.html
[4] https://pl.wikipedia.org/wiki/Zapach
[5] https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2004/summary/
[6] https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2012/summary/
[7] https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1994/summary/
[8] https://www.improbable.com/ig/winners/#ig2018

eprasa.pl 7b4bb077d3

Uzyskiwanie substancji aktywnych z przeterminowanych tabletek oraz suplementów diety

Andrzej Günther

Lekarstwa oraz suplementy diety znajdują się niemal w każdej domowej apteczce. Po dacie terminu ich przydatności najczęściej są one utylizowane lub – czego nie powinno się robić – wyrzucane do śmieci czy kanalizacji. Takie przeterminowane produkty to bogate źródła substancji aktywnych, które można w miarę łatwo wyizolować.

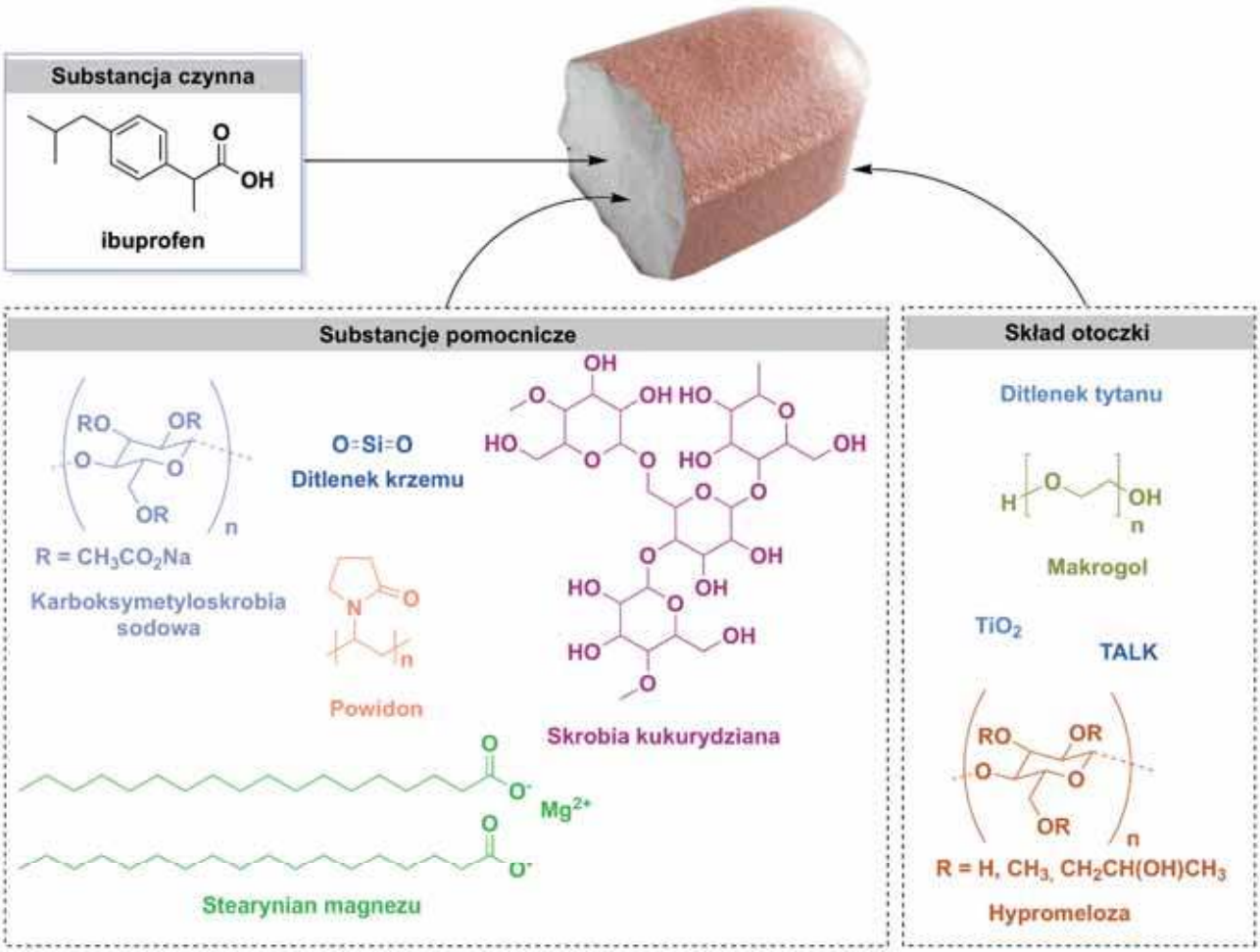
Uzyskując substancje aktywne z tabletek lub suplementów diety należy brać pod uwagę skład danego produktu. W tym celu najwygodniej jest stworzyć tabelę i zawrzeć w niej poszczególne składniki i ich właściwości fizyczne, takie jak rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

W niniejszym artykule wybrano łatwo dostępne produkty, takie jak Polopirynę S, Ibuprofen Forte DOZ i suplement diety – kreatynę.

Ekstrakcja kwasu acetylosalicylowego

Z analizy rozpuszczalności składników „*Polopiryny S*" zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że najlepszym rozpuszczalnikiem jest woda. Ponadto kwas acetylosalicylowy lepiej rozpuszcza się we wrzącej wodzie niż zimnej. Właściwość ta pozwoli na łatwe oddzielenie go od reszty nierozpuszczalnych lub słabo rozpuszczalnych w wodzie składników. Zastosowanie wody może jednak doprowadzić do hydrolizy związku, co powodować będzie obniżoną wydajność reakcji oraz zanieczyszczenie kwasem salicylowym (Rys. 2).

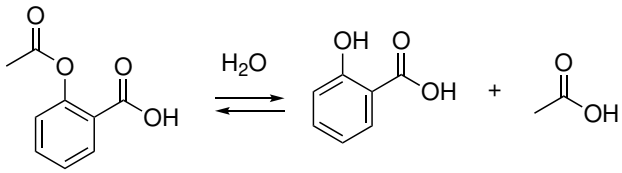
W omawianym przypadku zamiast wody można zastosować także etanol lub aceton, ponieważ żadna z substancji pomocniczych nie jest w nich rozpuszczalna.



eprasa.pl 7b4bb077d3

Tabela 1. Skład Polopiryny S

Nazwa produktu:	Polopiryna S, 300 mg, tabletki, 20 sztuk		
Substancja	**Rozpuszczalność w wodzie**	**Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych**	**Uwagi**
Kwas acetylosalicylowy	słabo w zimnej (3,3 g/dm^3), lepiej we wrzącej (10 g/ dm^3)	Aceton, etanol, eter dietylowy, chloroform	Substancja czynna
Celuloza sproszkowana	NIE	NIE	
Skrobia kukurydziana	NIE	NIE	
Celuloza mikrokrystaliczna	NIE	NIE	



Rysunek 2

Odczynniki:
– 10 sztuk tabletek Polopiryny S, 300 mg substancji czynnej w jednej tabletce,
– woda 350 cm^3

Sprzęt:
– zlewka o pojemności 500 cm^3
– źródło ciepła: płyta grzejna, palnik lub wrzątek z czajnika
– lejek wraz z sączkiem
– moździerz, młynek

Wykonanie:
Rozkruszyć tabletki w moździerzu lub młynku i przesypać do zlewki. Dodać 350 cm^3 wody i gotować przez kilka minut. Następnie gorącą zawiesinę przesączyć na lejku z bibułą filtracyjną, a przesącz odstawić do krystalizacji umieszczając naczynie z roztworem kwasu acetylosalicylowego w wodzie z lodem. Otrzymuje się około 1,8 grama czystego kwasu acetylosalicylowego (wydajność ok. 60%). Resztę kwasu acetylosalicylowego można otrzymać zatężając roztwór lub pozostawić, pozwalając na jego powolną krystalizację.

Metoda 2

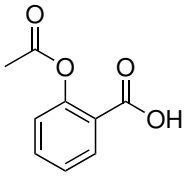
Odczynniki:
– 10 sztuk tabletek Polopiryny S, 300 mg substancji czynnej w jednej tabletce
– aceton lub etanol (odbarwiony denaturat) 25 cm^3

Sprzęt:
– kolba okrągłodenna 250 cm^3
– chłodnica zwrotna
– moździerz lub młynek
– źródło ciepła: płyta grzejna lub łaźnia wodna
– lejek wraz z sączkiem

Wykonanie:
Rozkruszyć tabletki w moździerzu lub młynku i przesypać do kolby. Dodać 25 cm^3 acetonu lub etanolu. Ogrzewać w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez około 15 minut. Następnie zawiesinę przesączyć, a osad na sączku przemyć gorącym rozpuszczalnikiem. Przesącz umieścić w wodzie z lodem. Otrzymuje się około 2,4 grama produktu (wydajność > 80%). Resztę produktu można otrzymać zatężając roztwór lub pozostawić na powolną krystalizację.

Próba na zawartość kwasu salicylowego
Do probówek z wodnym roztworem $FeCl_3$ dodać małą ilość badanej substancji i wymieszać. Żółty roztwór chlorku żelaza(III) w kontakcie z czystym kwasem acetylosalicylowym staje się bladoróżowy, natomiast obecność śladowych ilości kwasu salicylowego powoduje zmianę koloru na fioletowy. Tą szybką metodą można sprawdzić czy otrzymany produkt jest czysty i wolny od kwasu salicylowego, który mógł powstać w czasie zastosowania metody pierwszej.

Właściwości fizykochemiczne kwasu acetylosalicylowego
Wzór strukturalny:



Masa molowa: 180,16 g/mol
Wygląd: białe kryształy
Temperatura topnienia: 136 ^oC
Rozpuszczalność w temperaturze pokojowej: w wodzie słaba 0,3 g/100 cm^3, bardzo dobra w alkoholach, acetonie, chloroformie, eterze dietylowym.

Ekstrakcja ibuprofenu
Ibuprofen jest związkiem prawie nierozpuszczalnym w wodzie (21 mg w 1 litrze wody), dlatego do ekstrakcji warto użyć alkoholu np., etanolu. Po oddzieleniu nierozpuszczalnych substancji, w roztworze alkoholowym oprócz głównego produktu będą obecne także powidon i makrogol (tabela 2). Dodanie wody spowoduje zmniejszenie rozpuszczalności ibuprofenu oraz jego wytrącenie.

Odczynniki:
– 10 sztuk tabletek Ibuprofenu Forte DOZ, 400 mg substancji czynnej w jednej tabletce
– aceton lub etanol (odbarwiony denaturat) 50 cm^3
– woda 300 cm^3

Sprzęt:
– kolba okrągłodenna 250 cm^3
– chłodnica zwrotna

eprasa.pl 7b4bb077d3

Tabela 2. Skład Ibuprofenu Forte DOZ

Nazwa produktu:	Ibuprofen Forte DOZ, 400 mg, tabletki powlekane		
Substancja	**Rozpuszczalność w wodzie**	**Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych**	**Uwagi**
Ibuprofen	NIE	TAK, Aceton, etanol, metanol,	Substancja czynna
Powidon	TAK	TAK, aceton, alkohole alifatyczne	Polimer, E 1201
Skrobia żelatynowa kukurydziana	NIE	NIE	
Celuloza mikrokrystaliczna	NIE	NIE	
Karboksymetyloskrobia sodowa (Typ A)	TAK	NIE	Emulgator
Krzemionka koloidalna	NIE	NIE	
Stearynian magnezu	NIE	NIE	
Hypromeloza	TAK	NIE	Otoczka
Makrogol	TAK	TAK	Otoczka, emulgator
Talk	NIE	NIE	Otoczka
Dwutlenek tytanu	NIE	NIE	Otoczka, E 171

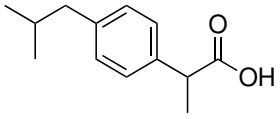
– moździerz lub młynek
– źródło ciepła: płyta grzejna lub łaźnia wodna
– lejek wraz z sączkiem

Wykonanie:

Rozkruszyć tabletki w moździerzu lub młynku i przesypać do kolby lub zlewki. Dodać 50 cm^3 etanolu (lub innego rozpuszczalnika organicznego) i ogrzewać w temperaturze wrzenia przez kilka minut. Następnie przesączyć, a pozostałość na lejku przemyć gorącym etanolem. Do roztworu dodać 300 cm^3 wody, a wydzielony ibuprofen przesączyć i wysuszyć. Jeśli po dodaniu kilku kropel wody w przesączu nadal wydziela się ibuprofen (mleczny kolor), dolać jeszcze nieco wody i odstawić na kilka godzin. Wysuszony ibuprofen przekrystalizować z małej ilości rozpuszczalnika. Otrzymuje się około 3,4 g (wydajność >85%).

Właściwości fizykochemiczne ibuprofenu

Wzór strukturalny:



Masa molowa: 206,28 g/mol

Wygląd: bezbarwne kryształy lub biały krystaliczny proszek,

Temperatura topnienia: 75-78 ^oC

Rozpuszczalność w temperaturze pokojowej: w wodzie bardzo słaba 0,021 g/dm^3, bardzo dobra w alkoholach: w metanolu 103,5 g/100 g, etanolu 88,65 g/100 g, propan-2-olu 79,38 g/100 g, acetonie 88,33 g/100 g, chloroformie 64,48 g/100 g [1].

Wydzielanie kreatyny z produktu handlowego

Wybór produktów z kreatyną jest bardzo szeroki, a to za sprawą jej suplementacji przez sportowców. Wybierając produkt należy przyjrzeć się jego składowi, aby nie zawierał tauryny, ponieważ ta substancja równie dobrze rozpuszcza się w wodzie jak kreatyna.

Odczynniki:

– 10 sztuk tabletek zawierających kreatynę, 1068 mg substancji czynnej w jednej tabletce
– woda 150 cm^3

Sprzęt:

– zlewka 500 cm^3
– moździerz, młynek
– źródło ciepła: płyta grzejna, palnik, wrzątek z czajnika
– lejek wraz z sączkiem

Tabela 3. Skład jednego z popularnych suplementów diety zawierających kreatynę

Nazwa produktu:	Produkt handlowy X, 1068 mg, tabletki		
Substancja	**Rozpuszczalność w wodzie**	**Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych**	**Uwagi**
Kreatyna	TAK	NIE bardzo słabo w etanolu 0,08 g/dm^3	Substancja czynna
Stearynian magnezu	NIE	NIE	

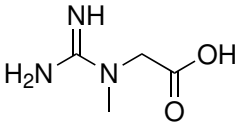
eprasa.pl 7b4bb077d3

Wykonanie:

Rozkruszyć 10 tabletek w moździerzu i przesypać do zlewki. Zalać wodą (ok. 150 cm^3) i doprowadzić do wrzenia. Po rozpuszczeniu tabletek wrzący roztwór przefiltrować, a przesącz oziębić do temperatury pokojowej. Wydzielone kryształy kreatyny odsączyć i wysuszyć, a przesącz odstawić do powolnej krystalizacji. Otrzymuje się około 10 g kreatyny (wydajność >93%).

Właściwości fizykochemiczne kreatyny

Wzór strukturalny:



Masa molowa: 131,13 g/mol

Wygląd: biały proszek,

Temperatura topnienia: 255 °C

Rozpuszczalność: w wodzie bardzo dobra, nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych.

Uwaga, ze względu na stosowanie łatwopalnych rozpuszczalników organicznych doświadczenia należy wykonać pod sprawnie działającym wyciągiem.

W opisach doświadczeń zaleca się ogrzewanie w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Jeśli w pracowni brakuje chłodnic, można ogrzewanie prowadzić w większych zlewkach, mieszając ich zawartość bagietką, używając kuchenki elektrycznej lub łaźni wodnej (garnek z wrzątkiem). Będzie to powodowało jedynie nieznacznie obniżoną wydajność.

Fot. 1. Kryształy kreatyny

Mgr inż. Andrzej Günther
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Literatura:

[1] S. Gracin and Å. C. Rasmuson, "Solubility of phenylacetic acid, p-hydroxyphenylacetic acid, p-aminophenylacetic acid, p-hydroxybenzoic acid, and ibuprofen in pure solvents," J. Chem. Eng. Data, vol. 47, no. 6, pp. 1379–1383, 2002.

Propolis kontra glejak

Propolis, określany też jako kit pszczeli, hamuje w warunkach laboratoryjnych namnażanie się komórek groźnego guza mózgu – glejaka wielopostaciowego – wykazała prof. Maria Borawska z Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku.

Glejak wielopostaciowy jest zaliczany do najbardziej agresywnych chorób nowotworowych, zwykle przypisuje mu się najwyższy, czwarty stopień złośliwości. Osoby, u których zdiagnozowano ten nowotwór, przeżywają zwykle kilkanaście miesięcy. Dlatego naukowcy wciąż poszukują nowych metod terapii, które poprawiłyby skuteczność leczenia pacjentów z glejakiem.

„My ocenialiśmy wpływ naturalnych produktów pszczelich – miodów, pierzgi, mleczka pszczelego oraz propolisu – na linie komórkowe glejaka wielopostaciowego IV stopnia (określone symbolem U87MG)" – wyjaśniła PAP prof. Maria Borawska z Zakładu Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej Uniwersytetu Medycznego w Białymstoku (UMB). Sprawdzono też współdziałanie tych produktów z lekiem o nazwie temozolomid stosowanym w ramach chemioterapii u pacjentów z glejakiem.

„Spośród badanych produktów pszczelich, ocenionych in vitro, najwyższą aktywność cytotoksyczną (tj. zdolnością niszczenia komórek) oraz hamującą syntezę DNA w komórkach glejaka wielopostaciowego miały: ekstrakt etanolowy z propolisu i naturalne miody pszczele, szczególnie gryczany i wielokwiatowy ciemny".

W badaniach na linii komórek pochodzącej od pacjenta z glejakiem mózgu wykazano, że jedynie zastosowanie ekstraktu etanolowego z propolisu hamowało powielanie się komórek nowotworowych.

Propolis (kit pszczeli) jest lepką substancją powstającą z żywic roślinnych zebranych przez pszczoły z pąków i młodych pędów różnych drzew oraz innych roślin. Służy pszczołom głównie jako materiał uszczelniający oraz dezynfekujący, ponieważ ma silne działanie bakteriobójcze.

PAP – Nauka w Polsce

eprasa.pl 7b4bb077d3

Dlaczego bez tlenu nie byłoby życia na Ziemi?

Scenariusz lekcji dla uczniów klas 7-8 szkoły podstawowej

Temat: Dlaczego bez tlenu nie byłoby życia na Ziemi?
Wymagania podstawy programowej:
- 4.2 – opisuje właściwości fizyczne i chemiczne(...) tlenu; odczytuje z układu okresowego pierwiastków i innych źródeł wiedzy informacje o tlenie; planuje i/lub wykonuje doświadczenia dotyczące badania właściwości wymienionych gazów;
- 4.4 – pisze równania reakcji otrzymywania, tlenu(np. rozkład wody pod wpływem prądu elektrycznego;
- 4.6 – opisuje obieg tlenu w przyrodzie.

Po zajęciach uczeń:
- wyjaśnia znaczenie tlenu dla organizmów żywych
- umie wytłumaczyć obieg tlenu w przyrodzie
- zna wzory cząsteczek tlenu i ozonu
- umie zaprojektować doświadczenie otrzymywania tlenu
- potrafi określić właściwości tlenu np. stan skupienia, barwę, zapach, rozpuszczalność w wodzie
- wskazuje źródła pochodzenia ozonu
- zna zastosowanie odmian alotropowych tlenu

Metody:
- prezentacja schematu „Obieg tlenu w przyrodzie"
- prezentacja modeli tlenu i ozonu
- doświadczenie uczniowskie „Otrzymywanie tlenu i badanie jego właściwości"
- wnioskowanie na podstawie doświadczenia
- odczytywanie danych dotyczących tlenu z układu okresowego pierwiastków

Materiały i środki dydaktyczne:
- odczynniki i szkło laboratoryjne: probówka z korkiem i rurką odprowadzającą, krystalizator, palnik, probówka do zbierania gazów, statyw z łapą, manganian(VII) potasu, łuczywo
- schemat „Obieg tlenu w przyrodzie"
- modele cząsteczek tlenu i ozonu

Przebieg lekcji
FAZA WPROWADZAJĄCA
- Sformułowanie problemu „Dlaczego bez tlenu nie byłoby życia na Ziemi?"
- Przypomnienie z lekcji przyrody informacji o procesie fotosyntezy i oddychania.

FAZA REALIZACYJNA
- Omówienie schematu – „Obieg tlenu w przyrodzie".
- Podanie przez uczniów, na podstawie położenia tlenu w układzie okresowym pierwiastków – liczb protonów, neutronów i elektronów, a także liczby elektronów walencyjnych i sposobu przemieszczania elektronów na powłokach elektronowych.
- Wykonanie doświadczenia „Otrzymywanie tlenu i badanie jego właściwości", zapisanie obserwacji oraz wniosku.
- Omówienie innych metod otrzymywania tlenu.
- Przekazanie informacji o budowie, odmianach alotropowych tlenu oraz ich zastosowaniu.

FAZA PODSUMOWUJĄCA
- Uzupełnienie tabeli

Właściwości fizyczne	Właściwości fizyczne
• Gaz • bezbarwny • słabo rozpuszcza się w wodzie • ma gęstość większą od gęstości powietrza	• niemetal • bezwonny • łączy się z niemetalami i metalami, tworząc tlenki • podtrzymuje spalanie, sam się nie pali.

Praca domowa:
Wypisz przykłady zastosowań tlenu i ozonu.

Zastosowanie tlenu	Zastosowanie ozonu
• w butelkach płetwonurków, alpinistów • w palnikach acetylenowo-tlenowych • w medycynie i ratownictwie	• do dezynfekcji wody • do bielenia materiałów • do udrażniania naczyń krwionośnych

Zadanie dla chętnych:
W wyniku ogrzewania tlenku rtęci(II) otrzymano tlen. Jaką pojemność powinno mieć naczynie, w którym zbierano ten gaz, jeśli wiadomo, że rozłożono 10 g tlenku rtęci(II), a masa otrzymanej w tej reakcji rtęci wynosiła 9,2 g.
(gęstość tlenu = 1,43 g/dm^3)

$m_{HgO} = 10g$
$d_{O2} = 1{,}43\ g/dm^3$
$V_{O2} = ?$
$2\ HgO \rightarrow 2Hg + O_2$
$10\ g = 9{,}2\ g + x\ g$
$x = 10\ g - 9{,}2\ g = 0{,}8\ g$

$d = \frac{m}{V}$

$V = \frac{m}{d} = \frac{0{,}8g}{1{,}44\ g/dm^3} = 0{,}56\ dm^3$

Odp. Naczynie powinno mieć pojemność co najmniej 0,56 dm^3.

Scenariusz pochodzi z zestawu 53 doświadczeń Educarium, które można znaleźć na stronie **www.klasopracownia.pl.**

Fiolet świeci

chemiluminescencja powszechnie dostępnego związku manganu

Marek Ples

Myślę, że nie muszę przekonywać Szanownych Czytelników, że chemia i w ogóle nauki przyrodnicze są bardzo ciekawymi dziedzinami. Jak jednak przekonać o tym innych, którym nauka – zarówno w sensie poznawczym, jak i dydaktycznym – wydaje się być czymś trudnym, skomplikowanym, a przy tym mało interesującym?

Pomocą mogą być tutaj wszelkiego rodzaju ciekawostki naukowe. Ich rolą jest zaciekawienie, a więc pochwycenie uwagi widza na tę chwilę, która wystarczy by mógł się on zastanowić nad mechanizmami obserwowanego zjawiska. W części przypadków – oby jak największej – będzie to początkiem chęci poszerzenia wiedzy, poszukiwania nowych informacji i wejścia na ścieżkę zrozumienia…

Jedną z bardziej efektownych, a przy tym interesujących ciekawostek chemicznych są wszelkiego rodzaju reakcje chemiluminescencyjne, czyli takie, w których dochodzi do emisji światła nie związanej z przyczyną termiczną. Istnieje wiele reakcji tego typu, ale może wydać się zaskakujące, że nawet tak powszechnie dostępna w aptekach i stosunkowo mało toksyczna substancja jaką jest manganian(VII) potasu w odpowiednich warunkach umożliwia zaobserwowanie chemiluminescencji.

Nie poprzestaniemy oczywiście na rozważaniach teoretycznych, ponieważ przeprowadzenie doświadczenia nie jest skomplikowane.

Doświadczenie

Przygotowanie doświadczenia wymaga od nas przygotowania substancji z poniższej listy:

- manganian(VII) potasu $KMnO_4$,
- borowodorek sodu $NaBH_4$,
- heksametafosforan(V) sodu $(NaPO_3)_6$,
- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 – roztwór 20%,
- wodorotlenek sodu(VI) NaOH – roztwór 10%.

Do przygotowania wszystkich opisywanych roztworów należy użyć wody destylowanej.

Manganian(VII) potasu jest często nazywany też nadmanganianem potasu i znajduje bardzo szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle i analizie chemicznej, a także w lecznictwie jako środek dezynfekcyjny [1]. Można go z łatwością kupić w aptekach – z racji swojej barwy bywa nazywany „fioletem" (trzeba jednak pamiętać, że podobnie nazywa się wiele innych substancji, choćby także stosowany w podobnych celach fiolet gencjanowy). W warunkach normalnych związek ten ma postać ciemnofioletowych, prawie czarnych kryształów (Fot. 1).

Omawiana sól dosyć dobrze rozpuszcza się w wodzie. Po wrzuceniu do wody nawet mikroskopijnych kryształków manganianu(VII) można zauważyć ciągnące się za nimi charakterystyczne smugi (Fot. 2A), a roztwory już przy bardzo niewielkich stężeniach mają łatwą do rozpoznania fioletową barwę (Fot. 2B).

Manganian(VII) potasu mimo zastosowania w lecznictwie – coraz rzadszego zresztą – działa szkodliwie na nasz organizm, szczególnie przy większej ekspozycji. Przy manipulacjach z tą substancją trzeba też zawsze pamiętać o jej silnych właściwościach utleniających, ponieważ mieszaniny z reduktorami mogą być niestabilne.

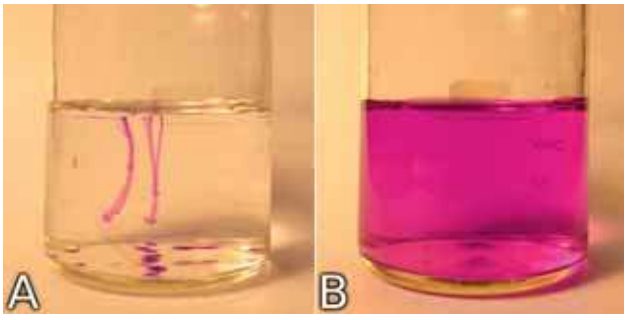
Borowodorek sodu jest nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy wodorków. Jest białym ciałem stałym, w handlu występującym często w postaci granulatu (Fot. 3). Wykorzystywany jest głównie jako reduktor.

Borowodorek z łatwością reaguje z wodą – nawet w postaci pary wodnej z powietrza – według równania reakcji:

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2\uparrow$$

W czasie reakcji powstaje łatwopalny wodór. Z tego powodu borowodorek sodu musi być przechowywany w pojemnikach bez dostępu wilgoci. Związek ten działa także niszcząco na tkanki naszego ciała oraz jest toksycz-

Fot. 1 – Kryształy manganianu(VII) potasu



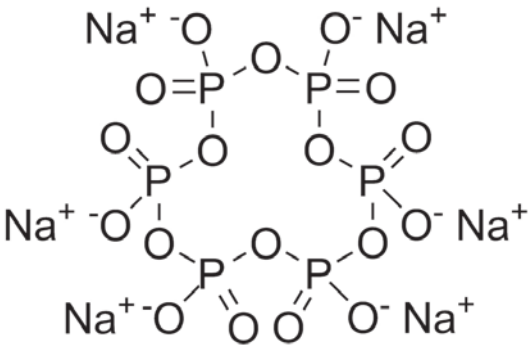
Fot. 2 – Manganian(VII) potasu; A – barwne smugi ciągnące się za opadającymi w wodzie kryształami soli, B – roztwór

eprasa.pl 7b4bb077d3

Fot. 3 – Borowodorek sodu

ny. Z tych powodów należy zachować ostrożność przy pracy z nim.

Heksametafosforan(V) sodu jest nieorganicznym związkiem chemicznym, a konkretniej solą kwasu meta-



Rys. 1 – Wzór strukturalny heksametafosforanu(V) sodu

fosforowego(V) i sodu. Jego interesujący wzór strukturalny przedstawia Rys. 1.

Substancja ta znajduje zastosowanie jako środek zmiękczający wodę w przemyśle skórzanym, włókienniczym, szklarskim, barwnikarskim i innych. Wchodzi także w skład wielu środków piorących [2]. Związek jest sklasyfikowany na liście chemicznych dodatków do żywności jako E452i, w klasie zawierającej emulgatory, środki spulchniające i żelujące (E400 – 499). Heksametafosforan(V) nie jest toksyczny, nie powoduje też innego znaczącego zagrożenia.

Fot. 4 – Heksametafosforan(V) sodu

W warunkach normalnych heksametafosforan(V) sodu ma postać białego proszku krystalicznego (Fot. 4).

Roztwory kwasu siarkowego(VI) i wodorotlenku sodu należy przygotowywać wyjątkowo ostrożnie, ponieważ obie substancje są silnie żrące i mogą spowodować niebezpieczne oparzenia.

Wszystkie manipulacje z chemikaliami należy wykonywać z wykorzystaniem środków ochrony osobistej, a także przy jak największej uwadze i ostrożności. Powtarzam to, ponieważ wiem, jak łatwo popaść w rutynę. Bezpieczeństwo jest jednak najważniejsze.

Przystępując do wykonania doświadczenia musimy przygotować dwa roztwory:

A – 0,1 g manganianu(VII) potasu, 2 g heksametafosforanu(V) sodu w 50 cm^3 wody z dodatkiem 1 cm^3 kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 20%,

B – 1 g borowodorku sodu w 10cm^3 wody z dodatkiem 1 cm^3 wodorotlenku sodu o stężeniu 10% [3].

Rozpuszczenie wszystkich substancji może wymagać dosyć energicznego mieszania. Roztwór A przy stosunkowo dużym stężeniu manganianu ma tak ciemny kolor fioletowy, że może on się wydawać wręcz czarny (Fot. 5). Jest on dosyć trwały i – szczególnie w obniżonej temperaturze oraz bez dostępu światła – może być przechowywany przez pewien czas.

Fot. 5 – Roztwór A

Roztwór B jest bezbarwny (Fot. 6). Jak już wspominałem wcześniej, borowodorek ulega rozkładowi w kontakcie z wodą, tak więc ten roztwór powinien zostać przygotowany dopiero w ostatniej chwili przed doświadczeniem.

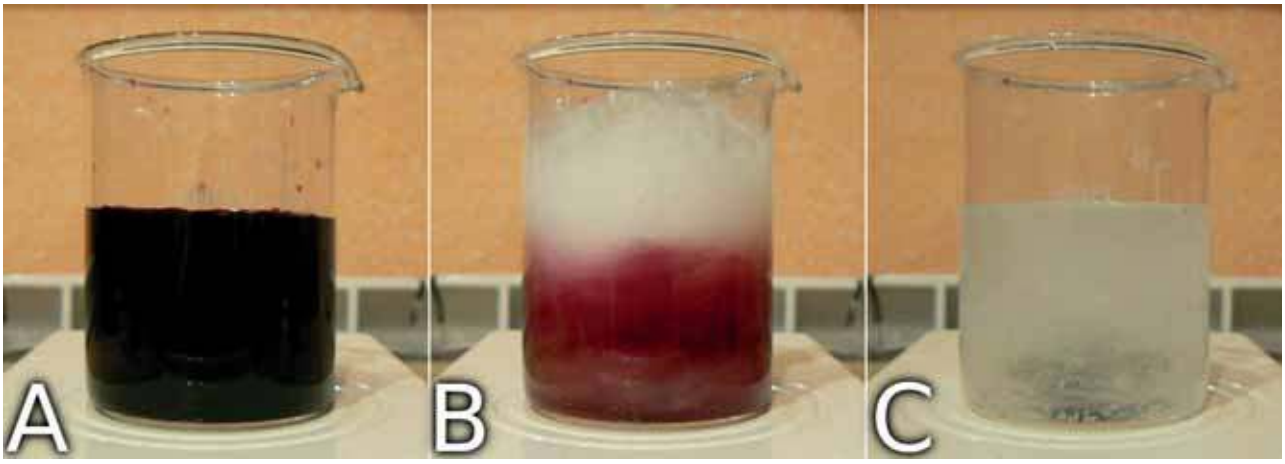
Mając przygotowane oba roztwory możemy przystąpić do doświadczenia. W wysokiej zlewce o pojemności przynajmniej 100 cm^3 umieszczamy roztwór A i zaczynamy go intensywnie mieszać (Fot. 7A). Przydatne w tym celu jest mieszadło magnetyczne. Ciągle mieszając dodajemy następnie do naczynia 2-3 cm^3 roztworu B. Pociąga to za sobą bardzo intensywne pienienie się roztworu (Fot. 7B), który po chwili staje się całkowicie bezbarwny (Fot. 7C).

Tak przedstawia się sytuacja, jeśli obserwacje prowadzimy na świetle. Spróbujmy jednak w ten sam sposób zmieszać oba roztwory w ciemności. Można wtedy stwierdzić, że zaobserwowanemu uprzednio pienieniu się roztworu i zanikowi barwy towarzyszy krótka, ale dosyć intensywna emisja czerwono-pomarańczowego światła (Fot. 8).

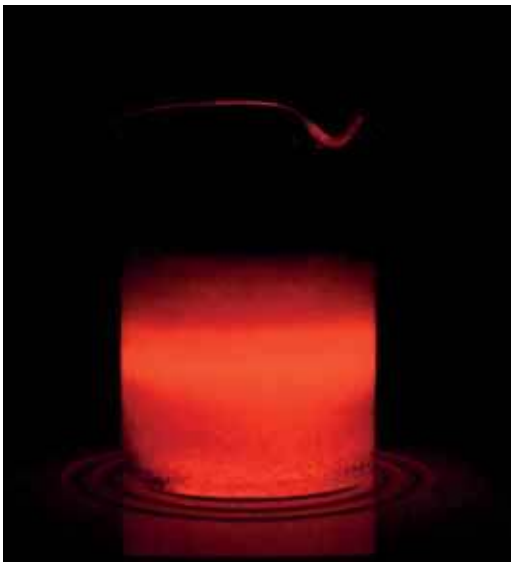
Fot. 6– Roztwór B

Obserwowane światło powstaje na drodze chemiluminescencji, tzn. nie ma ono charakteru promienio-

eprasa.pl 7b4bb077d3



Fot. 7– Doświadczenie; A – energicznie mieszany pierwszy roztwór; B – tuż po dodaniu drugiego roztworu; C – po kilku sekundach (zanik barwy)



Fot. 8 – Chemiluminescencja związku manganu

wania termicznego. Widziany przez nas blask powstaje kosztem energii wiązań chemicznych reagentów.

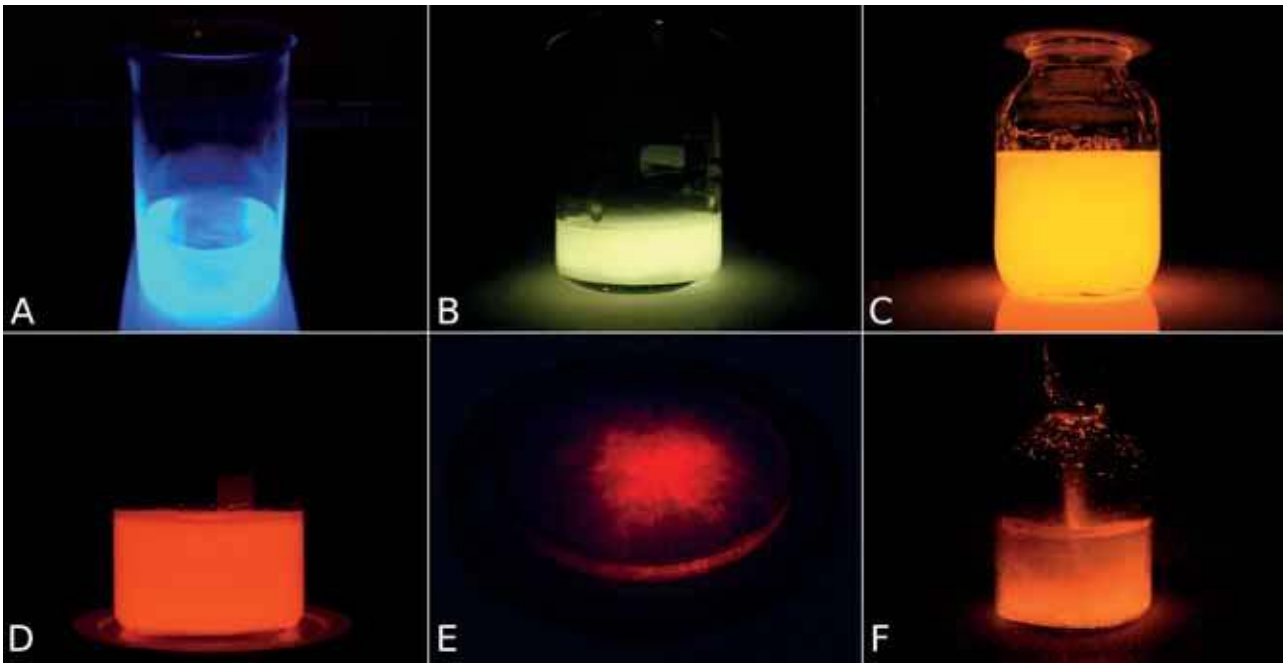
Wyjaśnienie

Przedstawiona reakcja chemiluminescencyjna zachodzi według równania:

$$8\ MnO_4^- + 5\ BH_4^- + 29\ H^+ \rightarrow 8\ [Mn^{2+}]^* + 5\ H_3BO_3 + 17\ H_2O$$

Jak widać, wśród reagentów występują aniony manganianowe(VII) MnO_4^- i borowodorkowe BH_4^- oraz kationy wodorowe H^+. Heksametafosforan(V) sodu pełni funkcję pomocniczą. W reakcji poza wodą H_2O, kwasem borowym H_3BO_3 powstają też jony manganianowe(II) Mn^{2+}. To właśnie one pełnią kluczową rolę w procesie chemiluminescencji, ponieważ początkowo występują w tzw. stanie wzbudzonym, o wysokiej energii. Sytuacja taka jest jednak nietrwała – jon bardzo szybko przechodzi do trwałego termodynamicznie stanu podstawowego:

$$8\ [Mn^{2+}]^* \rightarrow 8\ Mn^{2+} + h\nu$$



Fot. 9– Chemiluminescencja; A – luminol, B – lofina, C – szczawian bis(2,4-dinitrofenylu) z sensybilizatorem, D – polifenole z zielonej herbaty, E – tlen singletowy, F – siloksen Wöhlera

eprasa.pl 7b4bb077d3

Zgodnie z zasadą zachowania różnica energii między stanem wzbudzonym a podstawowym zostaje oddana do środowiska. W większości przypadków dzieje się to na sposób ciepła, ale w chemiluminescencji część wspomnianej energii zostaje przekształcona w promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła widzialnego. Energię niosących ją fotonów wyraża iloczyn stałej Plancka *h* i częstotliwości drgań *v*. W tym przypadku długość fali w maksimum emisji wynosi około 690 nanometrów, co odpowiada światłu czerwonemu.

Przedstawiony schemat reakcji $X \rightarrow [Y]^* \rightarrow Y + hv$, w którym substrat (substraty) X przekształca się we wzbudzony produkt przejściowy $[Y]^*$, spontanicznie oddający energię *hv* i przyjmujący ostatecznie postać Y jest charakterystyczny dla praktycznie wszystkich reakcji chemiluminescencji. Wiele znanych chemiluminoforów to związki organiczne: luminol $C_8H_7N_3O_2$ (Fot. 9A), lofina $C_{21}H_{16}N_2$ (Fot. 9B), pochodne organicznych szczawianów uczulane odpowiednimi sensybilizatorami (Fot.9C), lucygenina $C_{28}H_{22}N_4O_6$, lucyferyna $C_{11}H_8N_2O_3S_2$, a nawet polifenole obecne w zielonej herbacie (Fot. 9D). Chemiluminescencja związków nieorganicznych występuje rzadziej, niemniej jednak jest znanych także wiele przykładów tego zjawiska. Na łamach "Chemii w Szkole" opisywałem już chemiluminescencję singletowej odmiany tlenu $^1O_2$ (Fot. 9E), metalicznego sodu Na – najwyraźniej podobną w swym mechanizmie do świecenia białej odmiany alotropowej fosforu P – oraz bardzo ciekawego związku krzemu, czyli $Si_6O_3H_6$ nazywanego siloksenem Wöhlera (Fot. 9F) [4] [5] [6].

Jak widać, także związki manganu są zdolne do chemiluminescencji. Można zmodyfikować doświadczenie wykorzystując zróżnicowane związki tego metalu. Łatwo się przekonać, że występuje tu pewna zależność. Związki, w których mangan występuje na VII stopniu utleniania w wyniku opisanej reakcji dają najjaśniejsze światło. Jeśli weźmiemy pod uwagę związki manganu na innych stopniach utleniania (IV, III) to zauważymy, że intensywność chemiluminescencji spada wraz z tą wartością. Jeśli wykorzystamy związek manganu(II) to nie zaobserwujemy żadnej emisji światła. [7]. Powód stanie się dosyć jasny, jeśli zwrócimy uwagę, że wzbudzony jon Mn^{2+} powstaje tutaj w wyniku redukcji związków manganu na wyższych stopniach utleniania.

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

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

[1] Fatiadi A. J., *The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry*, Synthesis, 02, 1987, str. 85-127
[2] Hassa R., Mrzigod J., *Podręczny słownik chemiczny (wyd. I)*, Videograf II, Katowice, 2004, str. 65
[3] Albrecht S., Brandl H., Zimmermann T., *Anorganische Chemilumineszenz. Traditionelle Experimente in neuem Licht*, Chemie in unserer Zeit, 42 (6), 2008, str. 394-400
[4] Ples M., *Chemiluminescencja metalicznego sodu*, Chemia w Szkole, 1 (2014), Wydawnictwo EduPress, str. 5-7
[5] Ples M., *Światło z retorty*, Chemia w Szkole, 5 (2014), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 33-34
[6] Ples M., *Co i jak można otrzymać z piasku? Nieznane oblicze krzemu*, Chemia w Szkole, 6 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 38-43
[7] Barnett N. W., Hindson B. J., Jones P., Lenehan C. E., Russell R. A., *New light from an old reagent: Chemiluminescence from the reaction of potassium permanganate with sodium borohydride*, Australian Journal of Education in Chemistry, 65, 2005, str. 29-31

Kolorowe laboratoria dla polskich szkół.

Ruszyła II edycja programu społecznego „Koloratorium"!

Szkolne laboratorium to miejsce, w którym mogą się dziać rzeczy niezwykłe. Przewodnikami w tej fascynującej podróży są zawsze nauczyciele. Zarówno pracując z podręcznikiem, jak i tworząc ciekawe eksperymenty otwierają uczniów na niezwykły świat nauki. Aby wesprzeć nauczycieli w ich codziennej pracy, FFiL Śnieżka SA – czołowy producent farb i lakierów w Polsce i Europie Środkowo-Wschodniej – przygotowała program społeczny „Koloratorium". Jego ogólnopolska edycja rozpoczęła się 15 listopada.

Dzięki uczestnictwu w „Koloratorium", szkoły podstawowe z całej Polski mogą zamienić swoje pracownie biologiczno-chemiczne w kolorowe sale z profesjonalnym wyposażeniem. Celem akcji jest odkrywanie przed młodymi ludźmi niezwykłego świata chemii i biologii, zachęcanie do poznawania otaczającego ich środowiska i inspirowanie do dalszych eksperymentów poprzez zapewnienie lepszych warunków do zdobywania wiedzy.

W programie mogą wziąć udział szkoły podstawowe z miejscowości liczących do 20 tys. mieszkańców. Aby przystąpić do projektu, wystarczy do 31 grudnia br. założyć profil placówki na platformie „Koloratorium". Przez cały okres trwania pierwszego etapu akcji, do 22 marca 2019 roku, za wskazane w regulaminie aktywności, zarówno szkoły, jak i uczniowie, będą zdobywać punkty zliczające się do wspólnej puli. 30 szkół z największą ilością punktów przejdzie do finałowego, drugiego etapu programu, a zwyciężą te, które najlepiej wykonają zadanie finałowe. Wyniki zostaną ogłoszone w maju 2019 roku. Na uczniów, którzy w konkursie indywidualnym najlepiej wykonają kreatywne zadania, również czekają atrakcyjne nagrody.

Dzięki współpracy, kreatywności i zaangażowaniu nauczycieli oraz ich podopiecznych, aż 11 zwycięskich szkół z całej Polski otrzyma profesjonalne wyposażenie mini laboratoriów, produkty Śnieżki na remont pracowni oraz wiele innych, ciekawych nagród. Nowoczesne sprzęty i pomoce naukowe umożliwią uczniom już na wczesnym etapie edukacji zagłębienie się w świat nauki oraz poznanie biologii i chemii nie tylko z podręczników.

Szczegółowe informacje na temat „Koloratorium" oraz panel rejestracyjny dostępne są na stronie:
www.koloratorium.pl

eprasa.pl 7b4bb077d3

Program edukacyjny „Laboratorium Małego Misia”

Ewa Trybalska

W 2011 r. pracując w charakterze doradcy metodycznego ds. chemii w Gliwickim Ośrodku Metodycznym, wpadłam na pomysł zorganizowania dla małych gliwiczan zajęć, w czasie których mogliby samodzielnie wykonywać proste i bezpieczne doświadczenia z fizyki i z chemii. Nadałam imprezie tytuł: „Laboratorium Małego Misia”. Zaprosiłam do współpracy gliwickich nauczycieli różnych szkół Do tej pory przeprowadziliśmy następujące imprezy:

2011 r. Chemiczne „Laboratorium Małego Misia”.

2011 r. Chemiczno-Fizyczne „Laboratorium Małego Misia”.

2011 r. Kosmiczne „Laboratorium Małego Misia”.

2012 r. Energetyczne „Laboratorium Małego Misia”.

2013 r. Strażackie „Laboratorium Małego Misia”.

2015 r. Wodne „Laboratorium Małego Misia”.

2016 r. Chemiczne „Laboratorium Małego Misia”.

2017 r. Chemiczno-Fizyczne „Laboratorium Małego Misia”.

2018 r. Strażackie „Laboratorium Małego Misia”.

Laboratorium Małego Misia zyskało duże uznanie dzieci i ich rodziców. Poniżej przedstawiam opis programu:

Program Edukacyjny „Laboratorium Małego Misia”

1. **Tytuł programu: „Laboratorium Małego Misia”**
2. **Autor programu:** nauczycielka chemii w II LO w Gliwicach Ewa Trybalska
3. **Cel/cele programu:**

I. Dla dzieci- uczestników „Laboratorium Małego Misia”:

- ukazanie dzieciom piękna nauk przyrodniczych: fizyki i chemii,
- rozbudzenie w dzieciach zainteresowania fizyką i chemią,
- umożliwienie dzieciom samodzielnego wykonywania prostych eksperymentów,
- stworzenie okazji do obserwacji przebiegu efektownych doświadczeń, wykonywanych w formie pokazów,
- kształtowanie właściwych postaw u dzieci; troski o własne zdrowie poprzez świadome korzystanie w czasie doświadczeń ze środków ochrony osobistej (rękawiczek, fartuchów i okularów ochronnych) oraz dyscypliny w czasie wykonywania eksperymentów,
- budowanie relacji: uczeń-mistrz, pomiędzy dzieckiem a uczniem-wolontariuszem nadzorującym (pod okiem nauczyciela- opiekuna) samodzielne wykonywanie doświadczenia,
- stworzenie dzieciom warunków do uczenia się w towarzystwie rodziców,

II. Dla uczniów- wolontariuszy:

- kształtowanie postawy odpowiedzialności za dzieci uczestniczące w „Laboratorium Małego Misia”,
- stworzenie okazji do dzielenia się wiedzą fizykochemiczną z dziećmi,
- zdobywanie nowych doświadczeń,
- współpraca z nauczycielem poza szkołą,
- integracja młodzieży z różnych gliwickich szkół,

III. Dla nauczycieli chemii i fizyki:

- współpraca nauczycieli różnych szkół, na co dzień konkurujących ze sobą dla dobra dzieci – uczestników „Laboratorium Małego Misia”,
- kształtowanie u uczniów-wolontariuszy postawy bezinteresownej pracy na rzecz innych,
- Budowanie u uczniów-wolontariuszy poczucia sensu i wartości zdobywania wiedzy,
- Wymiana doświadczeń z innymi nauczycielami,
- Zdobywanie nowych doświadczeń

4. **Opis założeń programowych:**

Ideą programu jest ukazanie dzieciom przedszkolnym i wczesnoszkolnym jak fascynującymi naukami są chemia i fizyka. Uczestnictwo w projekcie jest ogólnodostępne i bezpłatne. Ze względu na konieczność zapewnienia dzieciom bezpieczeństwa, liczba uczestników jest ograniczona do 50 osób. Biorąc pod uwagę wysokie koszty jakie musi ponieść rodzina chcąca zwiedzić np. Centrum Nauki Kopernik, „Laboratorium Małego Misia”. w wielu przypadkach stanowi jedyną możliwość bezpośredniego kontaktu dziecka z naukami przyrodniczymi, samodzielnego wykonywania doświadczeń i obserwowania efektownych pokazów. Dodatkową zaletą jest przeżywanie zajęć w towarzystwie rodzica, z którym można po spotkaniu porozmawiać i powtórzyć niektóre eksperymenty. Za zachowanie i bezpieczeństwo dzieci odpowiedzialni są ich rodzice.

Laboratorium odbywa się w wyznaczoną niedzielę i trwa 1,5-2h. Niedziela, ze względu na specyfikę pracy większości dorosłych, jest jedynym dniem w tygodniu, w którym mogą oni bez przeszkód poświęcić czas na wyjście z dzieckiem na różne imprezy.

Istotną wartością programu jest to, że zarówno pokazy doświadczeń, jak i te eksperymenty, które dzieci wykonują samodzielnie, przygotowują uczniowie-wolontariusze gliwickich szkół pod opieką swoich nauczycieli. Uczniowie ci stają się dla dzieci mistrzami-przewodnikami po w świecie nauk przyrodniczych. Taka zależność wzmacnia motywację do nauki, buduje pozytywny obraz osoby zdobywającej i bezinteresownie przekazującej wiedzę innym, rozwijającej swoje pasje.

„Laboratorium Małego Misia” umożliwia współpracę placówek oświatowych. Dzięki niej nauczyciele i ucznio-

eprasa.pl 7b4bb077d3

wie szkół, które na co dzień ze sobą rywalizują, mogą wspólnie zrobić coś dobrego dla małych gliwiczan, zaszczepiając w nich przekonanie, że nauka jest wartością i przygodą.

5. Uczestnicy programu *(opis grupy docelowej):*

- dzieci w wieku przedszkolnym i wczesnoszkolnym mieszkające w Gliwicach,
- młodzież gliwickich szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych, objętych opieką przez Delegaturę KO w Gliwicach,
- nauczyciele chemii i fizyki.

- **Opis działań/harmonogram:**

6. Spotkania z dziećmi organizowane są w niedzielę, przynajmniej raz w ciągu roku szkolnego. Uczestnictwo w nich jest ogólnodostępne i bezpłatne. Ze względu na konieczność zapewnienia uczestnikom bezpieczeństwa, na spotkania zapraszana jest grupa 50 uczestników. Za zachowanie i bezpieczeństwo dzieci odpowiedzialni są ich rodzice.

Organizacja „Laboratorium Małego Misia" przebiega według planu:

I. Organizator wyznacza termin imprezy.
II. Organizator formułuje zwiastun-zaproszenie, który ukazuje się Miejskim Serwisie Informacyjnym. Tekst zawiera krótką charakterystykę planowanej imprezy, datę, miejsce oraz czas jej trwania, a także wskazówki zgłaszania chęci uczestnictwa.
III. Organizator zbiera grupę nauczycieli chętnych do udziału w imprezie, koordynuje ich działania. Sporządza harmonogram, w którym umieszcza dane nauczyciela, tytuł stanowiska, liczbę uczniów wolontariuszy oraz techniczne wymagania, takie jak: liczba potrzebnych stolików, dostęp do prądu, zaciemnienie itp.
IV. Organizator projektuje pokaz doświadczeń.
V. Nauczyciele w swoich szkołach doskonalą u uczniów wolontariuszy umiejętności opisywania i przeprowadzania doświadczeń.
VI. Organizator rezerwuje salę na potrzeby przeprowadzenia Laboratorium, drukuje harmonogram, plakaty opisujące poszczególne stanowiska oraz identyfikatory dla nauczycieli i uczniów-wolontariuszy.
VII. W wyznaczonym dniu Laboratorium przebiega w sposób następujący:

Część wstępna: - Przygotowanie sali: rozmieszczenie stanowisk i oznaczenie ich plakatami, dekoracja stołów, rozstawienie sprzętów do pokazu doświadczeń. - Sprawdzenie obecności z listami sporządzonymi przez GOM, rozdanie „indeksów małego Misia", rozdanie identyfikatorów dla nauczycieli i uczniów-wolontariuszy. - Podzielenie dzieci na 7 grup i zapoznanie każdej grupy z uczniem-wolontariuszem, opiekunem grupy. - Rozdanie środków ochrony osobistej: rękawic i fartuchów ochronnych. - Uroczyste powitanie uczestników, przypomnienie przepisów BHP. - Przeprowadzenie pokazu doświadczeń przez uczniów wolontariuszy pod opieką nauczyciela.
Część główna: - Dzieci w grupach, pod opieką ucznia-opiekuna przechodzą od stanowiska do stanowiska i samodzielnie wykonują doświadczenia zdobywając pieczątki z wizerunkiem Małego Misia w swoich indeksach. Mali uczestnicy eksperymentują pod okiem uczniów, którymi opiekuje się nauczyciel. - Dzieci, które wcześniej zakończą prace na stanowiskach biorą udział w zabawach ruchowych, zaprojektowanych i prowadzonych przez uczniów wolontariuszy. - Organizator obserwuje przebieg imprezy, rozmawia z dziećmi, nauczycielami i rodzicami.
Zakończenie: - Podziękowanie uczestnikom - Rozdanie drobnych nagród, pozyskanych od sponsorów - Porządkowanie sali

VIII. Organizator drukuje podziękowania dla nauczycieli i uczniów wolontariuszy i przekazuje je dyrektorom odpowiednich szkół.

7. Formy i metody ewaluacji programu:

- Obserwacja zachowania dzieci w czasie trwania imprezy.
- Rozmowa z uczestnikami.
- Rozmowa z rodzicami, opiekującymi się dziećmi w czasie trwania imprezy.

8. Osoba/y odpowiedzialne za realizację programu: Ewa Trybalska

mgr inż. Ewa Trybalska
II LO w Gliwicach, doradca metodyczny ds. chemii

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

Chemia związków metaloorganicznych
Zadania I etapu 65. Krajowej Olimpiady Chemicznej
Zadania dla szkół podstawowych

eprasa.pl 7b4bb077d3

50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Bratysława i Praga, 19-29 lipca 2018 r.

Marek Orlik, Janusz Stępiński

ZADANIA TEORETYCZNE

Stałe fizyczne i równania

Stała Avogadra:	$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Uniwersalna stała gazowa:	$R = 8{,}314$ J K^{-1} mol^{-1}
Prędkość światła:	$c = 2{,}998 \times 10^8$ m s^{-1}
Stała Plancka:	$h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s
Stała Faradaya:	$F = 9{,}6485 \times 10^4$ C mol^{-1}
Ciśnienie standardowe:	$p = 1$ bar $= 10^5$ Pa
Normalne (atmosferyczne) ciśnienie:	$p_{atm} = 1{,}01325 \times 10^5$ Pa
Zero skali Celsjusza:	273,15 K
Masa elektronu:	$m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg
Ujednolicona jednostka masy atomowej:	$u = 1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg
Ångström:	1 Å $= 10^{-10}$ m
Elektronowolt:	1 eV $= 1{,}602 \times 10^{-19}$ J
Wat:	1 W = 1 J s^{-1}
Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$
Pierwsza zasada termodynamiki:	$\Delta U = q + W$
Moc urządzenia elektrycznego:	$P = UI$ gdzie U – napięcie, l – prąd elektryczny
Entalpia:	$H = U + pV$
Entalpia swobodna (swobodna energia Gibbsa):	$G = H - TS$
	$\Delta G^0 = -RT \ln K = -zFE^0_{cell}$
	$\Delta G = \Delta G^0 = +RT \ln Q$
Iloraz reakcji dla reakcji a A + b B ⇌ c C + d D:	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Zmiana entropii:	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ gdzie q_{rev} jest efektem cieplnym procesu odwracalnego
Wymiana ciepła dla niezależnego od temperatury	$\Delta q = nc_m\Delta T$ gdzie c_m – molowa pojemność cieplna
Równanie Van 't Hoffa:	$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
Równanie Hendersona-Hasselbalcha:	$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$
Równanie Nernsta-Petersona:	$E = E^0 - \frac{RT}{zF}\ln Q$
Energia fotonu:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zależność między E w eV i w J:	$E/\text{eV} = \frac{E/\text{J}}{q_e/\text{C}}$
Prawo Lamberta-Beera:	$A = \log\frac{I_o}{I} = \varepsilon lc$
Liczba falowa:	$v = \frac{v}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{q}}$
Masa zredukowana μ cząsteczki AX:	$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$
Energia oscylatora harmonicznego:	$E_n = hv\left(n + \frac{1}{2}\right)$
Równanie Arrheniusa:	$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

Równania kinetyczne w formie całkowej:

zerowego rzędu:	$[A] = [A]_0 - kt$
pierwszego rzędu:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
drugiego rzędu:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Zadanie 1. DNA

Sekwencje palindromiczne to interesująca klasa DNA. W palindromicznej podwójnej nici DNA (*double-stranded* DNA, dsDNA), sekwencja w jednej nici odczytywana w kierunku 5′→3′ jest taka sama, jak odczytywana w kierunku 5′→3′ nici komplementarnej. Zatem palindromiczny DNA składa się z dwu identycznych nici, wzajemnie komplementarnych. Przykładem jest tzw. dodekanukleotyd Drewa–Dickersona (**1**):

```
5′-CGCGAATTCGCG-3′
  | | | | | | | | | | | |
3′-GCGCTTAAGCGC-5′
```
(**1**)

1.1 Ile jest różnych palindromicznych dodekanukleotydów dwuniciowego DNA (tzn. dsDNA z dwunastoma parami zasad)?

1.2 Ile jest różnych palindromicznych undekanukleotydów dwuniciowego DNA (tzn. dsDNA z jedenastoma parami zasad)?

Temperaturę topnienia dsDNA, T_m, definiuje się jako temperaturę, w której 50% oryginalnej ilości podwójnych nici DNA ulega dysocjacji na pojedyncze nici.

eprasa.pl 7b4bb077d3

1.3 Rozważ dodekanukleotyd Drewa-Dickersona (**1**). Załóż, że para zasad nukleinowych G-C ma większy wkład do trwałości podwójnej struktury (dupleksu) niż para A-T. Jakie jest prawdopodobieństwo, że jego T_m wzrośnie, gdy pojedyncza, losowo wybrana para zasad zostanie zastąpiona przez parę G-C?

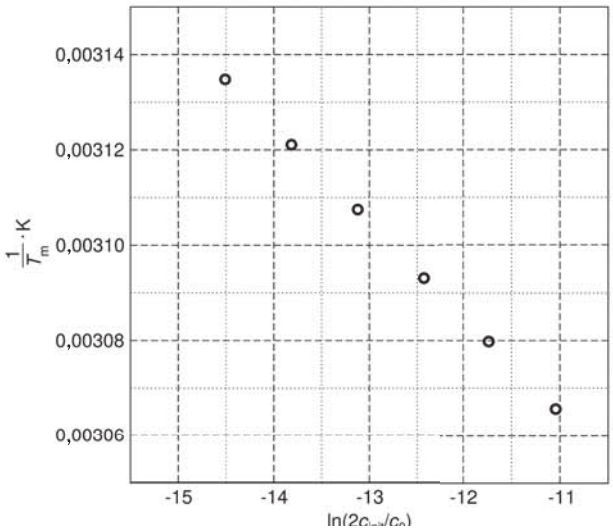
Przeanalizujmy termodynamiczną charakterystykę tworzenia podwójnej helisy DNA z pojedynczych nici i jej zależność od długości DNA i od temperatury. Stała równowagi asocjacji pojedynczych nici z wytworzeniem dsDNA jest różna dla palindromicznego i nie-palindromicznego dsDNA. Roztwór dsDNA o początkowym stężeniu c_{init} = $1{,}00 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} ogrzano do temperatury T_m, w której osiągnięty został stan równowagi.

1.4 Oblicz wartość stałej równowagi reakcji **asocjacji** pojedynczych nici w temperaturze T_m, dla zarówno nie-palindromicznego, jak i palindromicznego DNA

Dla pewnego zakresu warunków eksperymentalnych oszacowano średnie wkłady pojedynczych nici do entalpii swobodnej (energii Gibbsa) ich asocjacji z wytworzeniem dsDNA. Wynoszą one: −6,07 kJ mol^{-1} na jedną parę G–C oraz −1,30 kJ mol^{-1} na jedną parę A–T obecną w dsDNA.

1.5 Ile par zasad znajduje się w **najkrótszym** oligonukleotydzie dsDNA , którego temperatura T_m jest wyższa od 330 K? Dla tej wartości T_m rozważ następujące wartości stałej równowagi asocjacji pojedynczych nici z wytworzeniem dsDNA: $K_{np} = 1{,}00 \times 10^6$ dla nie-palindromicznego dsDNA, $K_p = 1.00 \times 10^5$ dla palindromicznego dsDNA. Jaki jest najkrótszy oligonukleotyd – palindromiczny czy nie-palindromiczny?

Na zakończenie odłóżmy uproszczone wyobrażenie o parach zasad, mających indywidualny wkład do **asocjacji** nici DNA. Można uważać, że entalpia swobodna (energia Gibbsa) tego procesu zależy bezpośrednio od temperatury. Na poniższym rysunku pokazana jest zależność odwrotności T_m dodekanukleotydu Drewa–Dickersona (**1**) od logarytmu początkowego stężenia dupleksu c_{init}. (*Uwaga*:wprowadzone zostało standardowe stężenie c_0 = 1 mol dm^{-3}.)



c_{init} / 10^{-6} mol dm^{-3}	0,25	0,50	1,00	2,0	4,0	8,0
T_m / K	319,0	320,4	321,8	323,3	324,7	326,2

1.6 Oblicz standardową entalpię $\Delta H°$ i standardową entropię $\Delta S°$ asocjacji pojedynczych nici DNA do palindromicznego, dwuniciowego dodekanukleotydu Drewa-Dickersona (**1**). Załóż, że $\Delta H°$ i $\Delta S°$ nie zależą od temperatury.

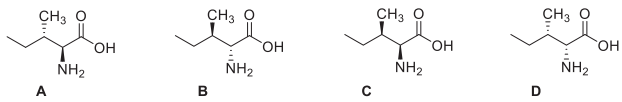
Zadanie 2. Repatriacja szczątków w średniowieczu

W temperaturze otoczenia racemizacja jest procesem powolnym. Z tego powodu może znaleźć zastosowanie do datowania obiektów biologicznych, a nawet do śledzenia ich historii termicznej. Rozważmy jako przykład L-izoleucynę (L-Ile) (kwas (2*S*,3*S*)-2-amino-3-metylopentanowy). Ulega on izomeryzacji na atomie węgla α z wytworzeniem kwasu (2*R*,3*S*)-2-amino-3-metylopentanowego, znanego także jako D-*allo*-izoleucyna. Ze względu na to, że zmianie ulega konfiguracja tylko na jednym z dwóch centrów stereogenicznych, proces ten określany jest raczej jako epimeryzacja niż racemizacja.

2.1 Wskaż wszystkie prawdziwe stwierdzenia:

- D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują te same wartości optycznej skręcalności właściwej, ale różnią się temperaturami topnienia.
- D-*allo*-izoleucyna wykazuje tę samą bezwzględną wartość optycznej skręcalności właściwej, co L-izoleucyna, ale z przeciwnym znakiem. Temperatura topnienia jest taka sama dla obu izomerów.
- D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują różne wartości optycznej skręcalności właściwej, ale charakteryzują się taką samą temperaturą topnienia.
- D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują różne wartości optycznej skręcalności właściwej i różne wartości temperatury topnienia.
- D-*allo*-izoleucyna nie jest optycznie czynna.

2.2 Do każdego stereoizomeru izoleucyny przypisz odpowiednie absolutne konfiguracje.



☐ 2*S*,3*R* (L-*allo*-izoleucyna)

☐ 2*R*,3*S* (D-*allo*-izoleucyna)

☐ 2*S*,3*S* (L-izoleucyna)

☐ 2*R*,3*R* (D-izoleucyna)

2.3 Stała równowagi K_{ep} epimeryzacji L-izoleucyny ma wartość 1,38 (w 374 K). Przyjmując wartość molowej entalpii swobodnej (swobodnej energii Gibbsa) L-izoleucyny: G_m^0 = 0 kJ mol^{-1}, wyznacz swobodne energie Gibbsa dla wszystkich struktur **A**–**D** z pytania 2.2, dla 374 K.

eprasa.pl 7b4bb077d3

2.4 Jeśli uwzględnimy stereoizomerię z udziałem wszystkich centrów stereogenicznych, to jaka jest maksymalna możliwa liczba stereoizomerów tripeptydu: Ile-Ile-Ile?

Na początku procesu epimeryzacji możemy pominąć reakcję odwrotną. Jego przebieg podlega wtedy kinetyce pierwszego rzędu:

$$\text{L-izoleucyna} \xrightarrow{k_1} \text{D-}\textit{allo}\text{-izoleucyna}$$

W 374 K wartość stałej szybkości wynosi k_1(374 K) = 9,02 × 10^{-5} h^{-1}, a w 421 K : k_1(421 K) = 1,18 × 10^{-2} h^{-1}.

W poniższych obliczeniach użyj następujących skrótów: stężenie L-izoleucyny oznacz jako [L], a stężenie D-*allo*-izoleucyny jako [D].

Można zdefiniować wielkość *de* (nadmiar diastereomeryczny):

$$de = \frac{[L]-[D]}{[L]+[D]} x100(\%).$$

2.5 Przyjmijmy, że L-izoleucyna była gotowana przez 1943 godziny w temp. 374 K. Ile wynosi wartość *de* (z dokładnością do trzech cyfr znaczących) dla L-izoleucyny:
a) przed gotowaniem i b) po zakończeniu gotowania?

2.6 Ile czasu potrzeba na przemianę 10% L-izoleucyny w D-*allo*-izoleucynę w 298 K?

W rzeczywistości reakcja odwrotna nie może zostać pominięta. Poprawny schemat kinetyczny przedstawia równanie:

$$\text{L-izoleucyna} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{D-}\textit{allo}\text{-izoleucyna}$$

Oznaczmy odchylenie stężenia od wartości równowagowej [L]eq jako:

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

Można wykazać, że *x* zmienia się w czasie zgodnie z poniższym równaniem:

$$x = x(0)e^{-(k_1+k_2)t},$$

gdzie *x*(0) oznacza odchylenie od wartości równowagowej dla *t* = 0 h.

2.7 Przyjmijmy, że roztwór 1,00 mol dm^{-3} L-izoleucyny był gotowany przez 1943 godzin w temp. 374 K. Stała szybkości reakcji z lewa na prawo wynosi k_1(374 K) = 9,02 × 10^{-5} h^{-1}, a K_{ep} epimeryzacji L-izoleucyny wynosi 1,38 (w 374 K). W poniższych obliczeniach użyj następujących skrótów: stężenie L-izoleucyny oznacz jako [L], a stężenie D-*allo*-izoleucyny jako [D]. Oblicz (z dokładnością do trzech cyfr znaczących): a) $[L]_{eq}$, (b) nadmiar diastereomeryczny (*de*) po zakończeniu gotowania.

Aminokwasy o pojedynczym centrum chiralnym ulegają racemizacji, np. racemizacji ulega L-arginina:

$$\text{L-arginina} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{D-arginina}$$

Zmiany stężeń w czasie opisane są równaniem:

$$\ln\frac{1+\frac{[D]}{[L]}}{1-\frac{[D]}{[L]}} = 2k_1t + C$$

W wyrażeniu tym [D] i [L] oznaczają stężenia D- i L-argininy w czasie *t*, k_1 jest stałą szybkości, wartość parametru *C* jest zależna od stężeń początkowych.

Święty Cesarz Rzymski Lotar III zmarł podczas podróży na Sycylię w roku 1137. Dla ułatwienia repatriacji szczątków, jego ciało niezwłocznie po śmierci poddane zostało gotowaniu w wodzie (373 K) przez pewien czas. Należy oszacować czas tego gotowania z pomocą praw kinetyki chemicznej. Wiemy, że stała szybkości k_1 racemizacji argininy zawartej w białkach, w temp. 373 K i dla pH = 7 wynosi 5,10 × 10^{-3} h^{-1}.

Analizę składu izomerycznego argininy w kościach Lotara należy rozpocząć od przeniesienia argininy do roztworu. Kości Lotara zostały poddane hydrolizie w silnie kwasowym środowisku, przez 4 godziny, w temp. 383 K. Stosunek stężeń izomerów optycznych wynosił [D]/[L] = 0,090. Żona Lotara, Rycheza, nie została ugotowana po śmierci. Jej kości zostały zhydrolizowane według tej samej procedury i w tym przypadku stosunek stężeń izomerów wyniósł [D]/[L] =0,059. (Zauważ, że w trakcie hydrolizy następuje także racemizacja, ze stałą szybkości k'_1, różną od k_1).

2.8 Ile czasu trwało gotowanie w wodzie Świętego Cesarza Rzymskiego, Lotara III, w roku 1137?

Uwaga: Racemizacja argininy jest skrajnie powolnym procesem w temperaturach typowych dla grobów. Ze względu na to, że wiek obu ciał wynosi zaledwie ok. 880 lat, możemy zaniedbać postęp naturalnej racemizacji w tym czasie.

Zadanie 3. Narodziny i rozwój samochodów elektrycznych

Współczesne środki transportu wykorzystują spalanie paliw kopalnych, mimo że wydajność rzeczywistych silników spalinowych jest z natury swojej ograniczona i zawiera się zwykle w granicach 20 and 40%.

3.1 Zaznacz czynniki, które mogą podwyższyć wydajność silników cieplnych:
- ☐ wzrost tarcia w mechanicznych częściach silnika
- ☐ wzrost temperatury spalania paliwa w silniku
- ☐ zawężenie roboczego zakresu temperatury w silniku
- ☐ wzrost roboczego ciśnienia gazu

Ogniwa paliwowe są pewnym sposobem poprawy wydajności silników w przyszłych samochodach. Wydajność silnika może zostać podwyższona poprzez zastosowanie ogniw paliwowych wykorzystujących wodór.

3.2 Standardowa entalpia tworzenia ciekłej wody wynosi $\Delta_f H°(H_2O,c)$ = −285,84 kJ mo^{-1}, a standardowa entalpia spalania izooktanu: $\Delta_c H°(C_8H_{18},c)$ = −5065,08 kJ mol^{-1} (w obu przypadkach w 323,15 K). Oblicz

eprasa.pl 7b4bb077d3

wartości właściwej (na jednostkę masy) entalpii spalania, w 323,15 K, czystego ciekłego izooktanu i czystego gazowego wodoru.

3.3 Oblicz standardową siłę elektromotoryczną (EMF) ogniwa paliwowego wykorzystującego gazowy tlen i wodór, oba traktowane jako gazy doskonałe pod ciśnieniem 100 kPa i w temp. 323,15 K, w którym powstaje ciekła woda. Użyj następujących danych entropowych dla 323,15 K: $S°(H_2O,c) = 70\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, $S°(H_2,g) = 131\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, $S°(O_2,g) = 205\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

3.4 Wyznacz idealną wydajność termodynamiczną (η) ogniwa paliwowego wytwarzającego ciekłą wodę w temp. 353,15 K. W tej temperaturze entalpia tworzenia wody wynosi $\Delta_f H°(H_2O,c) = -281{,}64\ kJ\ mol^{-1}$, a odpowiadająca temu zmiana entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa) wynosi $\Delta_r G° = -225{,}85\ kJ\ mol^{-1}$.

3.5 Zawierający membranę polimerową elektrolizer pracuje pod napięcem 2,00 V i jest zasilany silnikiem wiatrowym o mocy 10,0 MW, pracującym z pełną mocą od godz. 22:00 do godz. 6:00. Elektroliza dostarczyła 1090 kg czystego wodoru. Oblicz wydajność procesu elekrolizy, zdefiniowaną jako masa wytworzonego wodoru podzielona przez jego masę teoretycznie możliwą do wyprodukowania.

3.6 Oblicz masę wodoru potrzebną do pokonania odległości między Pragą i Bratysławą (330 km) ze średnią prędkością 100 km h^{-1}, samochodem wyposażonym w 310 kW silnik elektryczny, pracujący ze średnio 15% wykorzystaniem jego maksymalnej mocy. Załóż, że wydajność ogniwa wodorowego wytwarzającego energię elektryczną wynosi 75%, wydajność silnika elektrycznego wynosi 95%, a zmiana entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa) procesu spalania paliwa wodorowego wynosi $\Delta_r G = -226\ kJ\ mol^{-1}$.

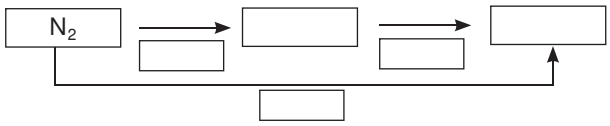
Niska wydajność wytwarzania wodoru i zastrzeżenia dotyczące bezpieczeństwa jego przechowywania utrudniają rozwój technologii opartego na nim transportu. Stosownym alternatywnym rozwiązaniem mogą być ogniwa paliwowe wykorzystujące hydrazynę (N_2H_4).

Dane są następujące standardowe potencjały redukcji dla układów z hydrazyną w środowisku wodnym:

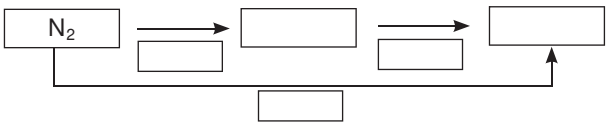
$N_2(g)+5H^+(aq)+4e^- \rightarrow N_2H_5^+(aq)$ $E° = -0{,}23$ V
$N_2H_5^+(aq)+3H^+(aq)+2e^- \rightarrow 2NH_4^+(aq)$ $E° = +1{,}28$ V
$N_2(g)+4H_2O(c)+4e^- \rightarrow N_2H_4(aq)+4OH^-(aq)$ $E° = -1{,}16$ V
$N_2H_4(aq)+2H_2(c)+2e^- \rightarrow 2NH_3(aq)+2OH^-(aq)$ $E° = +0{,}10$ V
$2H_2O(c)+2e^- \rightarrow H_2(g)+2OH^-(aq)$ $E° = -0{,}83$ V

3.7 Wypełnij pola w poniższych diagramach Latimera odpowiednimi formami hydrazyny i amoniaku, dominującymi w danych warunkach i zapisz wartości potencjałów redoks przy każdej strzałce reprezentującej elektrochemiczną reakcję połówkową. Zapisz wszystkie niezbędne do wykonania obliczenia.

a) Środowisko kwasowe (pH = 0)



b) Środowisko zasadowe (pH = 14)



Wytwarzanie amoniaku w ogniwach paliwowych, z powodu jego toksyczności, zapachu i negatywnego wpływu na środowisko, jest szczególnie niekorzystne.

3.8 Zapisz sumaryczne równania reakcji rozkładu hydrazyny w warunkach zasadowych do: (i) amoniaku i azotu oraz (ii) azotu i wodoru oraz oblicz odpowiadające im wartości stałych równowagi w temp. $T = 298{,}15$ K.

Alternatywnym dla ogniw paliwowych rozwiązaniem jest stosowanie akumulatorów wykorzystujących lit. Akumulatory litowo-jonowe zawierają zwykle jako jedną z elektrod – grafit, w którym klastery litowe są interkalowane między warstwami struktury grafitu. Druga elektroda, zbudowana z tlenku litu i kobaltu może w sposób odwracalny absorbować jony litu, przesuwające się od jednej do drugiej elektrody w trakcie procesów ładowania i rozładowywania. Reakcje połówkowe charakteryzujące ten układ mogą być formalnie zapisane jako:

$(C)_n + Li^+ + e^- \rightarrow Li(C)_n$ $E° = -3{,}05$ V,
$CoO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiCoO_2$ $E° = +0{,}19$ V.

3.9 Zachowując opisany wyżej formalizm, napisz sumaryczne równanie reakcji chemicznej, zachodzącej w akumulatorze w trakcie procesu **rozładowywania**. Podaj stopnie utlenienia atomu kobaltu.

3.10 Zaznacz odpowiednie kwadraciki, aby utworzyć prawidłowe zdania, opisujące proces **rozładowywania** akumulatora litowego, opisanego w pkt. 3.9.:

Elektroda $Li(C)_n$ jest ☐ katodą ☐ ponieważ jonu litu ulegają tu redukcji.
Elektroda $Li(C)_n$ jest ☐ anodą ☐ ponieważ atomy litu ulegają tu utlenieniu
Elektroda $LiCoO_2$ jest ☐ katodą ☐ ponieważ jony kobaltu ulegają tu redukcji.
Elektroda $LiCoO_2$ jest ☐ anodą ☐ ponieważ jony kobaltu ulegają tu utlenieniu.

3.11 Załóż, że jednostka C_6, jednostka CoO_2 i atom Li tworzą aktywną masę niezbędną do przeniesienia jednego elektronu między elektrodami. Na podstawie odpowiedniej standardowej siły elektromoto-

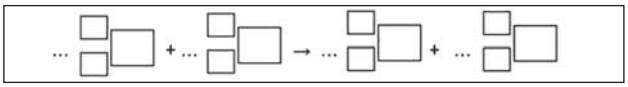
eprasa.pl 7b4bb077d3

rycznej (EMF), oblicz teoretyczną właściwą pojemność ładunkową (w mAh g^{-1}) i gęstość energii (w kWh kg^{-1}) takiego modelowego akumulatora litowo-jonowego w odniesieniu do całej aktywnej masy akumulatora.

Zadanie 4. Chromatografia kolumnowa radioaktywnej miedzi

Izotop ^{64}Cu dla celów emisyjnej tomografii pozytronowej wytwarzany jest przez bombardowanie tarczy cynkowej jądrami deuteru (opisywanej dalej jako tarcza aktywowana).

4.1 Napisz uzgodnione równanie opisujące bombardowanie jądra ^{64}Zn jądrami deuteru z wytworzeniem ^{64}Cu. Podaj odpowiednie liczby atomowe i liczby masowe wszystkich form. Nie uwzględniaj ich ładunków.



Aktywowaną tarczę rozpuszczono w stężonym roztworze kwasu chlorowodorowego (HCl (aq)), w wyniku czego powstała mieszanina zawierająca jony Cu^{2+} i Zn^{2+} i ich odpowiednie kompleksy chlorkowe.

4.2 Oblicz ułamek molowy ujemnie naładowanych form miedzi, wyrażony względem ilości miedzi wytworzonej przez aktywację tarczy cynkowej. Przyjmij $[Cl^-]$ = 4 mol dm^{-3}. Sumaryczne stałe trwałości kompleksów, β, podane są w Tabeli 1.

Tabela 1. Sumaryczne stałe trwałości β form Cu (we wzorach chemicznych ominięto ładunki).

i w $[CuCl_i]$	1	2	3	4
β_i	2,36	1,49	0,690	0,055

$$\beta_i = \frac{[CuCl_i]}{[Cu]i\,[Cl]^i}$$

Przed rozpoczęciem obliczeń zapisz ładunki form w kwadracikach znajdujących się w odpowiednich pozycjach

Cu □ $[CuCl]^{\square}$ $[CuCl_2]^{\square}$ $[CuCl_3]^{\square}$ $[CuCl_4]^{\square}$

Mieszanina zawierająca jony Cu^{2+} i Zn^{2+} ions oraz ich odpowiednie kompleksy chlorkowe została rozdzielona na żywicy anionowymiennej. Suchą żywicę w formie OH^- rozproszono w wodzie i zawiesinę przeniesiono do kolumny. Aby wypełnić wszystkie miejsca jonami Cl^- (tzn., aby otrzymać żywicę w formie Cl^-), żywicę przemyto kwasem chlorowodorowym, a następnie dejonizowaną wodą, aby wymyć wszystkie niezwiązane jony Cl^-.

4.3 Wszystkie użyte elementy miały początkowo temperaturę panującą w laboratorium. Czy temperatura kolumny uległa zmianie w trakcie przemywania kwasem chlorowodorowym?

☐ Nie.
☐ Tak, temperatura obniżyła się.
☐ Tak, temperatura wzrosła.

Mieszaninę zawierającą jony Cu^{2+} i Zn^{2+} oraz ich odpowiednie kompleksy chlorkowe przeniesiono na kolumnę wypełnioną żywicą. Użyto kwasu chlorowodorowego jako eluenta. Stosując prosty wzór eksperymentalny możesz obliczyć wielkości, które wyznaczają średnie charakterystyki wymywania zarówno form miedzi, jak i cynku z kolumny.

Objętość retencji V_R (objętość fazy ruchomej, dla której wymyciu z kolumny uległo 50% związku) można obliczyć w sposób następujący:

$$\boldsymbol{V_R = D_g \times m_{\text{żywica,sucha,OH form}} + V_0}$$

4.4 Mając dane średnie masowe współczynniki podziału D_g (D_g(formy Cu) = 17,4 $cm^3\ g^{-1}$, D_g(formy Zn) = 78,5 $cm^3\ g^{-1}$), oblicz objętości retencji V_R (w cm^3) dla zarówno form miedzi, jak i cynku, jeśli masa suchej żywicy w formie OH^- $m_{!\text{zywica,sucha,OH form}}$ = 3,72 g i objętość międzyziarnowa (ang. *void volume*) kolumny V_0 = 4,93 cm^3. (wyrażenie anglojęzyczne *Cu species* = formy Cu)

Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, w dalszych obliczeniach użyj wartości V_R(formy Cu species) = 49,9 cm^3 oraz V_R(formy Zn) = 324 cm^3.

Na podstawie prostego wzoru eksperymentalnego można uważać, że rozdzielenie dwóch zbiorów substancji: **A** i **B** jest całkowite, jeśli:

$$\boldsymbol{V_{0.001}(A) - V_{0.999}(B) > 10V_c}$$

gdzie $V_{0.001}$ jest objętością fazy ruchomej, dla której wymyciu z kolumny uległo 0,1 % **A**, a $V_{0.999}$ jest objętością fazy ruchomej, dla której wymyciu z kolumny uległo 99,9% **B**.

$$V_{0,001}(A) = V_R(A) \times \left(1 - 6{,}91\sqrt{d_p / L_c}\right)$$

$$V_{0,001}(B) = V_R(B) \times \left(1 - 6{,}91\sqrt{d_p / L_c}\right)$$

$$V_{0,999}(B) = 2V_R(B) - V_{0,001}(B)$$

4.5 Na podstawie odpowiednich obliczeń wykaż, czy formy miedzi zostały całkowicie oddzielone od form cynku. Objętość kolumny wypełnionej przez napęczniałą żywicę wynosi V_c = 10,21 cm^3, średnica cząstki żywicy d_p = 0,125 mm, a wysokość złoża mokrej żywicy w stanie napęcznienia w kolumnie jest równa L_c = 13,0 cm.

4.6 Oblicz teoretyczną wartość masowej pojemności jonowymiennej suchej żywicy, wykorzystanej w tym zadaniu., $Q_{m,theor}$, w mmol g^{-1}. Przyjmij, że grupy tetralkiloamoniowe były jedynymi odpowiedzialnymi za wymianę jonów przez żywicę. Nie były obecne żadne inne grupy zawierające azot. Ułamek masowy azotu w suchej żywicy wynosi 4,83%.

eprasa.pl 7b4bb077d3

Jeśli nie potrafisz odpowiedzieć, w dalszych obliczeniach przyjmij $Q_{m,theor}$ = 4,83 mmol g^{-1}.

W rzeczywistości nie wszystkie grupy tetraalkiloamoniowe są angażowane w wymianę jonów. Aby wyznaczyć całkowitą objętościową pojemność jonowymienną, Q_v, kolumnę napełniono 3,72 g suchej żywicy przeprowadzonej w formę Cl^- i przemyto nadmiarową ilością roztworu siarczanu sodu. Wyciek zebrano w kolbie miarowej o poj. 500 cm^3, którą następnie dopełniono wodą do kreski. Próbkę 100 cm^3 tego roztworu miareczkowano potencjometrycznie za pomocą 0,1027 mol dm^{-3} azotanu srebra. W punkcie równoważności objętość roztworu azotanu srebra wyniosła 22,20 cm^3. Objętość kolumny wypełnionej napęczniałą żywicą, V_c, wynosiła 10,21 cm^3.

4.7 Oblicz wartość Q_v napęczniałej żywicy w mmol aktywnych grup tetraalkiloamoniowych na cm^3 napęczniałej żywicy.
Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, w dalszych obliczeniach użyj Q_v = 1,00 mmol cm^{-3}.

4.8 Oblicz ułamek molowy (x) grup tetraalkiloamoniowych aktywnie zaangażowanych w wymianę jonową.

Zadanie 5. Czeski granat

Czeski granat (pirop) to słynny, krwistoczerwony kamień półszlachetny. Skład chemiczny naturalnych granatów wyrażony jest ogólnym stechiometrycznym wzorem $A_3B_2(SiO_4)_3$, w którym A^{II} jest kationem dwuwartościowym, a B^{III} jest kationem trójwartościowym. W granatach obecna jest regularna komórka elementarna, zawierająca 8 jednostek o powyższym wzorze. W strukturze obecne są 3 typy wielościanów: kation A^{II} zajmuje pozycję dwunastościenną (dodekaedryczną) (jest otoczony przez 8 atomów O), kation B^{III} zajmuje pozycję oktaedryczną (jest otoczony przez 6 atomów O), a Si^{IV} jest otoczony przez 4 atomy O ułożone na sposób tetraedryczny.

Najpopularniejszym minerałem granatu jest almandyn o wzorze $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. Parametr jego komórki elementarnej wynosi a = 11,50 Å.

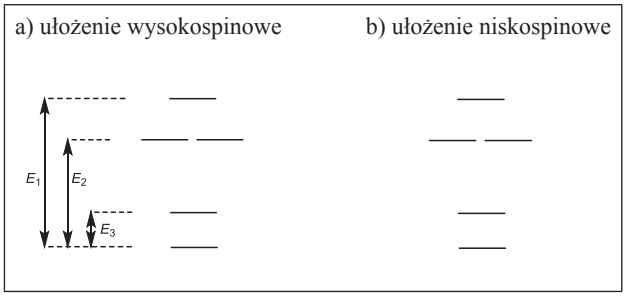
5.1 Oblicz teoretyczną gęstość almandynu.

Czeski granat ma skład $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Czysty związek jest bezbarwny, a barwa naturalnych granatów pochodzi od chromoforów – kationów metali przejściowych, które podstawiają oryginalne kationy w tym materiale. Czerwona barwa czeskiego granatu pochodzi od śladowych ilości jonów Cr^{III} obecnych w położeniach oktaedrycznych i od jonów Fe^{II} w położeniach dodekaedrycznych.

5.2 Narysuj schemat rozszczepienia orbitali d w $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ i obsadź je elektronami

5.3 Zidentyfikuj pierwiastek(-ki) z 1. szeregu pierwiastków przejściowych (blok 3d), których trójwartościowy(-e) kation(-y) M^{III} umieszczony(-e) w położeniu **oktaedrycznym** jest/są diamagnetyczny w ułożeniu niskospinowym i paramagnetyczny w ułożeniu wysokospinowym.

5.4 Poniższy rysunek pokazuje rozszczepienie orbitali d w dodekaedrycznym polu krystalicznym. Obsadź je elektronami właściwymi dla chromoforu $[Fe^{II}O_8]^{dod}$ dla obu wskazanych ułożeń.

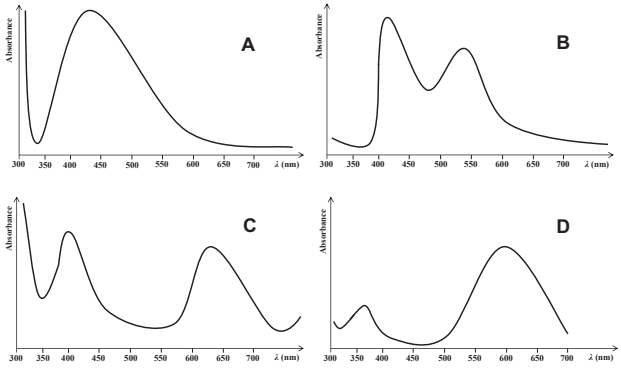


5.5 Wyprowadź nierówności (np. $P < E_1 + E_2 + E_3$) dla relacji między wartością energii parowania elektronów (P) i energiami E_1, E_2 oraz E_3 dla obu ułożeń.

a) ułożenie wysokospinowe:	P
b) ułożenie niskospinowe:	P

5.6 Zakładając, że $P > E_3$, zidentyfikuj pierwiastek(-ki) z 1. szeregu pierwiastków przejściowych (blok 3d), których dwuwartościowy(-e) kation(-y) M^{II} umieszczony w położeniu dodekaedrycznym jest diamagnetyczny w ułożeniu niskospinowym i paramagnetyczny w ułożeniu wysokospinowym.

Poniższe rysunki pokazują uproszczone widma absorpcyjne czterech barwnych minerałów – krwistoczerwonego czeskiego granatu, zielonego uwarowitu, niebieskiego szafiru i żółtopomarańczowego cytrynu.



5.7 Przypisz powyższe widma do poszczególnych minerałów.

czeski granat:	szafir:
uwarowit:	cytryn:

5.8 Jak będzie wyglądał czeski granat naświetlany monochromatycznym niebiesko-zielonym światłem?

☐ czerwony	☐ niebieski	☐ żółto-pomarańczowy	☐ czarny
☐ żółty	☐ niebiesko-zielony	☐ fioletowy	☐ biały

Kolejnym minerałem z grupy granatów jest andradyt, o składzie chemicznym: $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$. Podwójne podstawienie kationów:– Ti^{IV} zamiast Fe^{III} w położeniu oktaedrycznym i Fe^{III} zamiast Si^{IV} w położeniu tetraedrycznym powoduje wytworzenie czarnego schorlomitu. Jego skład chemiczny może być wyrażony wzorem:

$$Ca_3[Fe,Ti]_2^{oct}([Si,Fe]^{tet}O_4)_3.$$

eprasa.pl 7b4bb077d3

5.9 Oblicz procent jonów Si^{IV} w próbce schorlomitu, które muszą zostać podstawione przez Fe^{III}, jeśli wiadomo, że 5% jonów Fe^{III} w położeniu oktaedrycznym jest podstawionych przez Ti^{IV}.
Źródłem barwy minerału są dwa chromofory: $[Fe^{III}O_6]^{oct}$ i $[Fe^{III}O_4]^{tet}$. Jony centralne obu chromoforów mają taką samą liczbę niesparowanych elektronów.

5.10 Narysuj schemat rozszczepienia orbitali d dla obu chromoforów i obsadź je elektronami.
Pole tetraedryczne wywołuje mniejsze rozszczepienie niż oktaedryczne $\Delta_{tet} = (4/9)\Delta_{oct}$. Zaskakujące jest to, że dla jonu Fe^{III} energia pierwszego przejścia d–d (aczkolwiek bardzo słabego) jest mniejsza dla oktaedrycznego chromoforu (11 000 cm^{-1}) niż dla tetraedrycznego (22 000 cm^{-1}).

5.11 Oblicz wartość energii parowania (*P*) oraz wartości energii rozszczepienia Δ_{oct} i Δ_{tet}. Przyjmij, że oba chromofory charakteryzują się taką samą energią parowania.

Syntetyczny granat YAG (*YttriumAluminiumGarnet*), stosowany w optoelektronice, ma skład $Y_3Al_5O_{12}$. Jego strukturę wyprowadza się z ogólnej struktury granatów $A_3B_2(SiO_4)_3$ przez umieszczenie jonów Y^{III} i Al^{III} w położeniach A, B i Si.

5.12 Na podstawie wiedzy o względnych relacjach między promieniami jonowymi określ, który kation zajmuje którą pozycję.

A:	B:	Si:

5.13 W celu zastosowania w technologii LED, YAG jest domieszkowany jonami Ce^{III}. Wyznacz wartości *x* i *y* we wzorze chemicznym YAG: $Y_xCe_yAl_5O_{12}$, w którym 5% atomów itru jest podstawionych cerem.
Jeśli nie potrafisz odpowiedzieć na to pytanie, przyjmij $x = 2{,}25$ i $y = 0{,}75$

5.14 YAG domieszkowany Ce^{III} otrzymuje się przez wygrzewanie mieszaniny Y_2O_3, Al_2O_3 i CeO_2 w atmosferze H_2. Wykorzystaj wzór z pkt. 5.13, aby zapisać uzgodnione równanie tej reakcji z najmniejszymi, całkowitoliczbowymi współczynnikami stechiometrycznymi.

Domieszkowanie struktury YAG jonami pierwiastków ziem rzadkich pozwala na wytwarzanie laserów o długościach fal emitowanego promieniowania w zakresie od UV do środkowego zakresu IR. Na poniższym schemacie pokazane są w sposób uproszczony przejścia f-f dla wybranych jonów pierwiastków ziem rzadkich.

5.15 Który kation wykazuje przejście odpowiadające emisji niebieskiego światła?

☐ Er^{3+}	☐ Sm^{3+}	☐ Tm^{3+}	☐ Pr^{3+}
☐ Yb^{3+}	☐ Nd^{3+}	☐ Tb^{3+}	

5.16 Oblicz długość fali tego emitowanego promieniowania

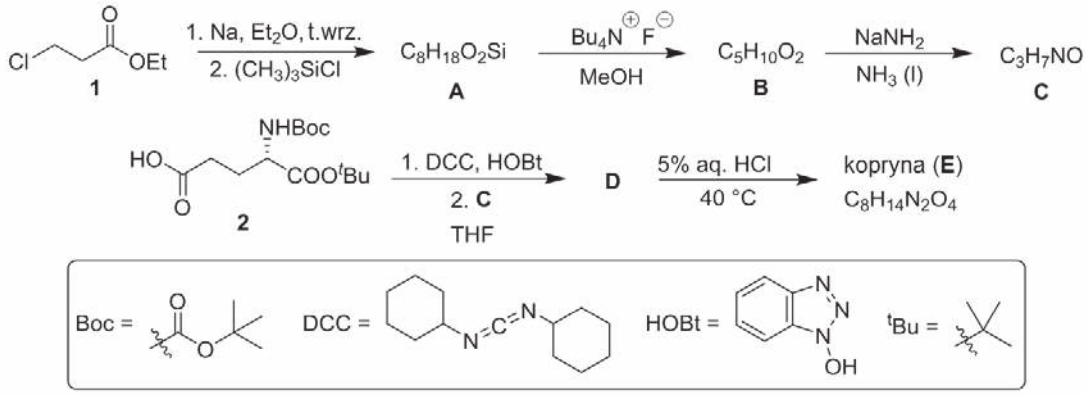
5.17 Zgodnie z legendą, Noe w czasie swej podróży do oświetlenia drogi używał kija z kamieniem z granatu. Zakładając wyłącznie efekt fotoluminescencyjny, określ barwę światła laserowego emitowanego przez to urządzenie, jeśli kamieniem byłby krwistoczerwony czeski granat..

☐ czerwony	☐ niebieski	☐ żółto-pomarańczowy	☐ czarny
☐ żółty	☐ niebiesko-zielony	☐ fioletowy	☐ biały

Zadanie 6. Pójdźmy na grzyby

Grzybobranie należy do tradycyjnych rozrywek w Czechach i na Słowacji. Podczas gdy niektóre z naszych gatunków grzybów są jadalne, to inne są niejadalne albo nawet trujące.

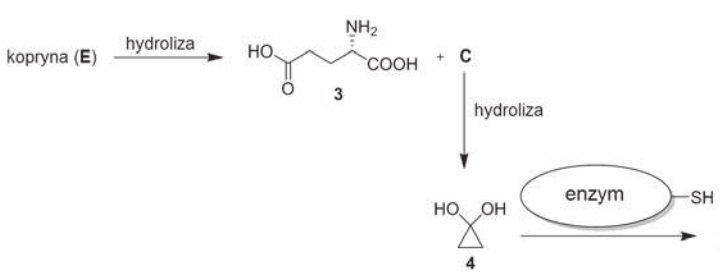
Czernidłaka pospolitego (*Coprinopsis atramentaria*) uznaje się za grzyb jadalny i smaczny. Zawiera on naturalny związek zwany kopryną (**E**), który można łatwo zsyntetyzować z 3-chloropropanianu etylu (**1**).



eprasa.pl 7b4bb077d3

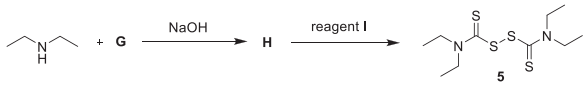
6.1 Narysuj wzory związków **A**–**E** uwzględniając ich stereochemię, gdy jest to potrzebne. *Wskazówka: pierwsza reakcja – tworzenia związku **A** – przebiega poprzez pośredni związek metaloorganiczny, który następnie cyklizuje.*

W ludzkim organizmie kopryna ulega hydrolizie do kwasu L-glutaminowego (**3**) i związków **C** i **4**, które odpowiadają za niekorzystne skutki uboczne działania kopryny. Hamują one działanie dehydrogenazy acetaldehydowej, enzymu biorącego udział w metabolizmie alkoholu. W przypadku zahamowania działania tego enzymu, w organizmie gromadzi się aldehyd octowy powstający w wyniku działania dehydrogenazy alkoholowej, powodując silne symptomy kaca (tzw. efekt antabusowy). Miejsce aktywne enzymu zawiera grupę SH cysteiny, która jest blokowana zarówno przez związek **C** jak i **4**.



6.2 Wykorzystując piktogram dehydrogenazy acetaldehydowej pokazany powyżej, narysuj strukturę **F** – enzymu inhibitowanego przez związek **4**.

Efekt antabusowy wziął swoją nazwę od Antabusu (**5**), najbardziej znanego leku stosowanego w leczeniu uzależnienia alkoholowego. Ten lek można zsyntetyzować według następującego schematu:

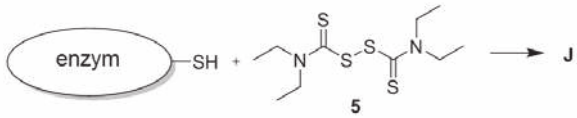


6.3 Narysuj wzory związków **G** i **H**. *Wskazówka: związek **H** zawiera pięć atomów węgla.*

6.4 Spośród niżej podanych zaznacz wszystkie te odczynniki, które mogą być użyte jako reagenty **I**.

☐	kwas *m*-chloronadbenzoesowy (*m*CPBA)	☐	rozcieńczony H_2O_2
☐	Zn/CH_3COOH	☐	$NaBH_4$
☐	I_2	☐	gorący stężony H_2SO_4
☐	K_2CO_3, H_2O	☐	$AlCl_3$

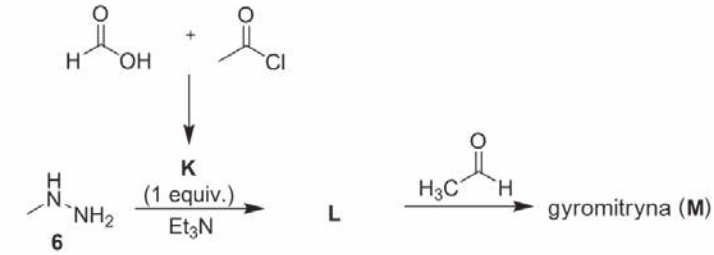
Sposób, w jaki Antabus hamuje dehydrogenazę acetaldehydową, jest podobny do efektu powodowanego przez związki **C** i **4**.



enzym = dehydrogenaza acetaldehydowa

6.5 Wykorzystując piktogram dehydrogenazy acetaldehydowej pokazany powyżej, narysuj strukturę **J** – enzymu inhibitowanego przez lek Antabus (**5**). *Wskazówka: w tej strukturze powinny być trzy atomy siarki.*

Fałszywy smardz (*Gyromitra esculenta*, piestrzenica kasztanowata) stanowi inny interesujący grzyb. Chociaż w przeszłości był on uznawany za jadalny (*esculentus* znaczy po łacinie jadalny), są niezbite dowody na to, że ten grzyb jest trujący wskutek zawartości gyromitryny (**M**). Ten naturalny związek można otrzymać z N-metylohydrazyny (**6**):



equiv. = równoważna molowo w stosunku do substratu ilość reagenta.

6.6 Narysuj wzory związków **K**–**M**.

W ludzkim ciele gyromitryna (**M**) hydrolizuje i tworzy N-metylohydrazynę (**6**), która jest silnie hepatotoksyczna. Hydroliza gyromitryny (**M**) następuje od razu, gdy znajdzie się ona w kwaśnym środowisku żołądka, gdzie hydrolizują obie grupy: amidowa i iminowa.

Rozważmy hydrolizę reszty amidowej w cząsteczce gyromitryny. Liczba falowa drgania rozciągającego odpowiadającego wiązaniu C-N wynosi 1293,0 cm^{-1}, a efekt podstawienia izotopowego tylko w niewielkim stopniu wpływa na kształt powierzchni energii potencjalnej.

6.7 Oblicz największą możliwą wartość hipotetycznego kinetycznego efektu izotopowego w temperaturze 37 °C (temperatura ludzkiego ciała), dla danej reakcji hydrolizy zakładając, że oba odpowiednie atomy – i azotu, i węgla zostały podstawione jednocześnie (^{14}N izotopem ^{15}N oraz ^{12}C izotopem ^{13}C). Weź pod uwagę, że tylko energia drgań zerowych wpływa na stałe szybkości. Załóż, że masy molowe wszystkich izotopów są liczbami całkowitymi. We wszystkich dalszych etapach obliczeń uwzględniaj pięć cyfr znaczących.

6.8 Po wprowadzeniu tych izotopowych zmian, szybkości hydrolizy nie różnią się znacząco. Który z podanych niżej etapów najprawdopodobniej limituje szybkość hydrolizy?

☐ Nukleofilowy atak wody na sprotonowaną resztę amidową

☐ rozerwanie wiązania C−N

☐ Protonowanie cząsteczki gyromitryny

eprasa.pl 7b4bb077d3

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 1

1.1 Wybór pierwszego, drugiego, trzeciego, czwartego, piątego i szóstego nukleotydu w jednej z nici jest dowolny, sekwencja nukleotydów od 7 do 12 w tej samej nici jest określona przez wzajemną komplementarność. Dla pierwszych sześciu nukleotydów zawsze istnieją 4 możliwości: C, G, A, T. Zatem całkowita liczba heksanukleotydów palindromicznego DNA wynosi: $4 \times 4 \times 4 \times 4 \times 4 \times 4 = 4^6 = 4096$.

1.2. Nie istnieje palindromiczny dsDNA z nieparzystą liczbą par zasad.

1.3. Trwałość termodynamiczna, a zatem także temperatura topnienia rośnie zawsze, gdy para zasad A-T zostaje zastąpiona przez parę G-C. Prawdopodobieństwo losowego wyboru jednej z czterech par A-T z dodekanukleotydu Drewa-Dickersona, zawierającego 12 par zasad, wynosi:

$$4/12 = 1/3 - 0{,}333 - 0{,}33 \text{ lub } 33{,}3\% \approx 33\%$$

1.4.

(a) Nie-palindromiczny dsDNA. Równanie reakcji asocjacji dla nie-palindromicznego dsDNA ma postać:

$$\text{ssDNA1} + \text{ssDNA2} \rightleftarrows \text{dsDNA}$$

której odpowiada wyrażenie na stałą równowagi:

$$K_{np} = \frac{\dfrac{[\text{dsDNA}]}{c_0}}{\dfrac{[\text{ssDNA1}]}{c_0} \cdot \dfrac{[\text{ssDNA2}]}{c_0}}$$

w którym c_0 to standardowe stężenie 1,00 mol dm^{-3}, natomiast dolny indeks np oznacza „*non-palindromic*" (nie-palindromiczny).

W temperaturze T_m połowa początkowej ilości dsDNA (c_{init}) uległa stopieniu z wytworzeniem ssDNA, a zatem:

$$[\text{dsDNA}] = [\text{ssDNA1}] = [\text{ssDNA2}] = ½\, c_{init},$$

z czego wynika:

$$K_{np}(T_m) = \frac{\dfrac{\frac{1}{2}c_{init}}{c_0}}{\dfrac{\frac{1}{2}c_{init}}{c_0} \cdot \dfrac{\frac{1}{2}c_{init}}{c_0}} = \frac{c_0}{\frac{1}{2}c_{init}} = 2{,}00 \cdot 10^6$$

(b) Palindromiczny dsDNA

1.4. Równanie reakcji asocjacji dla palindromicznego dsDNA ma postać:

$$2\text{ssDNA} \rightleftarrows \text{dsDNA}$$

której odpowiada wyrażenie na stałą równowag asocjacji:

$$K_p = \frac{\dfrac{[\text{dsDNA}]}{c_0}}{\left(\dfrac{[\text{ssDNA}]}{c_0}\right)^2}$$

w którym c_0 to standardowe stężenie 1,00 mol dm^{-3}, natomiast dolny indeks p oznacza „*palindromic*" (palindromiczny). W temperaturze T_m połowa początkowej ilości dsDNA uległa stopieniu z wytworzeniem dwóch ssDNA o identycznych sekwencjach, a zatem:

$$[\text{dsDNA}] = ½\, c_{init.}$$

$$[\text{ssDNA}] = 2\times[\text{ssDNA2}] = c_{init}$$

z czego wynika:

$$K_p(T_m) = \frac{\dfrac{\frac{1}{2}c_{init}}{c_0}}{\left(\dfrac{c_{init}}{c_0}\right)^2} = \frac{\frac{1}{2}c_0}{c_{init}} = \frac{\frac{1}{2}\times 1\times 1{,}00 \text{ mol dm}^{-3}}{1{,}00\times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}} = 5{,}00\times 10^5$$

1.5. W temperaturze T_m: $\Delta G^0_{np}(T_m) = -RT\ln K_{np}(T_m) =$ $-8{,}314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 330 \text{ K} \times \ln(1{,}00 \times 10^6) = -37{,}9 \text{kJ mol}^{-1}$

Najkrótszy oligonukleotyd powstanie tylko dla dsDNA z układem zasad G-C, ponieważ pary C-G są bardziej trwałe niż pary A-T. W takim przypadku najmniejszą liczbę par zasad otrzymuje się, dzieląc entalpię swobodną przez wkład od pojedynczej pary C-G, co dla nie-palindromicznego dsDNA prowadzi do wyniku:

$$n_{np} = \frac{-31{,}9 \text{ kJ mol}^{-1}}{-6{,}07 \text{ kJ mol}^{-1}} = 6{,}2$$

Zatem niezbędna długość nie-palindromicznego dsDNA = 7.

Dla palindromicznego dsDNA, w temperaturze T_m:

$\Delta G^0_{np}(T_m) = -RT\ln K_p(T_m) = -8{,}314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times$
$\times 330 \text{ K} \times \ln(1{,}00 \times 10^5) = -31{,}6 \text{kJ mol}^{-1}$

a odpowiadająca temu liczba par zasad wynosi:

$$n_{np} = \frac{-31{,}6 \text{ kJ mol}^{-1}}{-6{,}07 \text{ kJ mol}^{-1}} = 5{,}2$$

Zatem niezbędna długość palindromicznego dsDNA = 6.

Mniejszą liczbę par zasad otrzymano przy założeniu palindromicznego dsDNA. Zatem najkrótszy dsDNA, który wykazuje temperaturę T_m powyżej 330 K, ma palindromiczną sekwencję 6 par C-G.

1.6. Z połączenia $\Delta G^0(T_m) = -RT\ln K$ oraz $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ otrzymuje się: $\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K$ i po podzieleniu przez $T \times \Delta H^0$:

$$\frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} = -\frac{R}{\Delta H^0}\ln K$$

Dla temperatury T_m:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} - \frac{R}{\Delta H^0}\ln K_m$$

gdzie K_m jest stałą równowagi o wartości odpowiadającej tej temperaturze.

Dla palindromicznego dodekanukleotydu Drewa-Dickersona, dla temperatury topnienia, stężenia dsDNA i ssDNA można wyrazić poprzez początkowe stężenie dupleksu c_{int}:

eprasa.pl 7b4bb077d3

$$[\text{dsDNA}] = 0{,}5\ c_{\text{init}}$$
$$[\text{ssDNA}] = c_{\text{init}}$$

i wtedy wyrażenie na stałą równowagi w tej temperaturze przyjmuje postać:

$$K_m = \frac{\frac{\frac{1}{2}c_{\text{init}}}{c_0}}{\left(\frac{c_{\text{init}}}{c_0}\right)^2} = \frac{\frac{1}{2}c_0}{c_{\text{init}}}$$

Po wstawieniu tego wzoru do powyższego wyrażenia na odwrotność temperatury topnienia otrzymuje się zlinearyzowaną zależność od stężenia, odpowiadającą wykresowi w treści zadania:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} + \frac{R}{\Delta H^0}\ln\left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0}\right)$$

Zgodnie z tym równaniem, nachylenie prostej wynosi $R/\Delta H^0$, a wyraz wolny ma postać: $\Delta S^0/\Delta H^0$.

Parametry te można wyznaczyć metodą graficzną lub w wyniku rozwiązania układu dwóch równań liniowych z 2 niewiadomymi. Wynoszą one: ΔH^0 = -416 kJ mol^{-1} oraz ΔS^0 = -1,18 kJ K^{-1} mol^{-1}. Szczegóły uzyskiwania tych rozwiązań oraz trzecia, alternatywna metoda ich uzyskiwania opisana jest na stronie IChO: https://50icho.eu/problems/icho-2018-problems/.

Zadanie 2

2.1 D-*allo*-izoleucyna i L-izoleucyna wykazują różne wartości optycznej skręcalności właściwej i różne wartości temperatury topnienia.

2.2.

C	2*S*,3*R*	(L-*allo*-izoleucyna)
D	2*R*,3*S*	(D-*allo*-izoleucyna)
A	2*S*,3*S*	(L-izoleucyna)
B	2*R*,3*R*	(D-izoleucyna)

2.3. **A**: G^0_m = 0 kJ mol^{-1} (L-izoleucyna)
B: G^0_m = 0 kJ mol^{-1} (**B** jest lustrzanym odbiciem **A**, o identycznych właściwościach fizycznych)
C: $G^0_m = -RT\ln K_{ep}$ = -1,00 × 10^3 J mol^{-1}
D: G^0_m = -1,00 × 10^3 J mol^{-1} (**D** jest lustrzanym odbiciem **C**, o identycznych właściwościach fizycznych)

2.4. Liczba stereoizomerów wynosi 2^N, gdzie N jest liczbą centrów stereogenicznych. Dla Ile-Ile-Ile N=6, a zatem istnieją 2^6 = 64 stereoizomery.

2.5. Przed ugotowaniem:

$$de = \frac{[\text{L}]_0 - [\text{D}]_0}{[\text{L}]_0 + [\text{D}]_0} \times 100(\%)$$

Ze względu na to, że $[\text{D}]_0 = 0$, wartość *de* dla naturalnie występującej L-izoleucyny przed ugotowaniem wynosi 100%.

Po ugotowaniu:

Należy najpierw obliczyć stosunek stężeń $[\text{L}]/[\text{L}]_0$ na podstawie równania kinetyki 1. rzędu:

$$\frac{[\text{L}]}{[\text{L}]_0} = e^{-k_1 t} = 0{,}839$$

a zatem $[\text{D}] = 0{,}161\ [\text{L}]_0$ oraz

$$de = \frac{0{,}839 - 0{,}161}{0{,}839 + 0{,}161} \times 100\% = 67{,}8\%$$

2.6. Na podstawie równania Arrheniusa:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Wyznaczamy ln *A* i energię aktywacji E_a na podstawie wartości *k* dla 2 temperatur (374 K i 421 K):

$$\ln k(374\,\text{K}) = \ln 9{,}02 \times 10^{-5}[\text{h}^{-1}] = -9{,}313 = \ln A - \frac{E_a}{R \times 374}$$

$$\ln k(421\,\text{K}) = \ln 1{,}18 \times 10^{-2}[\text{h}^{-1}] = -4{,}444 = \ln A - \frac{E_a}{R \times 421}$$

z czego wynika, że:

$$\ln A = -9{,}313 + \frac{E_a}{R \times 374} = -4{,}444 + \frac{E_a}{R \times 421}$$

i energia aktywacji E_a = 136 kJ mol^{-1}.

Z równania dla temp. 374 K wynika wartość ln *A*:

$$\ln A[\text{h}^{-1}] = -9{,}313 + \frac{E_a}{R \times 374} = 34{,}4$$

Na podstawie tych wartości wyznaczamy stałą szybkości dla temp. 298 K:

$$\ln(k(298K)[\text{h}^{-1}]) = \ln A - \frac{E_a}{R \times 298} = 34{,}4 - \frac{136 \times 10^3}{R \times 298} = -20{,}5$$

$$k(298\ \text{K}) = 1{,}25 \times 10^{-9}\ \text{h}^{-1}.$$

Z równania kinetycznego:

$$\ln\frac{[\text{L}]}{[\text{L}]_0} = -kt$$

obliczamy:
ln 0,90 = -1,25 × 10^{-9} *t*
t = 8,42 × 10^7 h = 9610 lat.

2.7. **(a)** Z bilansu masy wynika, że: $x = [\text{L}] - [\text{L}]_{eq} = [\text{D}]_{eq} - [\text{D}]$, Wyrażenie na $[\text{L}]_{eq}$ (a także na $[\text{D}]_{eq}$) można przedstawić jako funkcję $[\text{L}]_0$:
$[\text{L}]_0 = [\text{L}]_{eq} + [\text{D}]_{eq}$
$[\text{D}]_{eq} = [\text{L}]_0 - [\text{L}]_{eq}$
Wiadomo także, iż:

$$K_{ep} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{D}]_{eq}}{[\text{L}]_{eq}}$$

z czego wynika:

$$[\text{D}]_{eq} = \frac{k_1}{k_2}[\text{L}]_{eq}$$

Podstawienie w ostatnim równaniu powyżej podanego wyrażenia na $[\text{D}]_{eq}$ prowadzi do:

eprasa.pl 7b4bb077d3

$$[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}[\mathrm{L}]_0$$

Stałą szybkości k_2 obliczamy korzystając z wartości stałej epimeryzacji K_{ep}:

$$k_2 = \frac{k_2}{K_{ep}} = \frac{9{,}02\times10^{-5}\ \mathrm{h}^{-1}}{1{,}38} = 6{,}54\times10^{-5}\ \mathrm{h}^{-1}$$

i ostatecznie otrzymujemy:

$$[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}} = \frac{6{,}54\times10^{-5}\mathrm{h}^{-1}}{9{,}02\times10^{-5}\mathrm{h}^{-1} + 6{,}54\times10^{-5}\mathrm{h}^{-1}}\times 1\ \mathrm{mol\ dm}^{-3} = 0{,}420\ \mathrm{mol\ dm}^{-3}$$

(b) W definicji:

$$de = \frac{[\mathrm{L}]-[\mathrm{D}]}{[\mathrm{L}]+[\mathrm{D}]}\times 100(\%)$$

zastępujemy stężenia [L] i [D] wyrażeniami zawierającymi odpowiednie wartości równowagowe:

$$de = \frac{[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}} + x - [\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}} + x}{[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}} + x + [\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}} - x}\times 100(\%) = \frac{[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}} - [\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}} + 2x}{[\mathrm{L}]_0}\times 100\%$$

Na podstawie wyrażenia na $[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}}$ z pkt. (a):

$$[\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}} = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{L}]_{\mathrm{eq}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}[\mathrm{L}]_0$$

Pozostaje do wyznaczenia wyrażenie na x jako funkcji $[\mathrm{L}]_0$. Wiemy, że $x(0) = [\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}}$, a zatem:

$$x = [\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}}\times e^{-t(k_1+k_2)} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}[\mathrm{L}]_0\times e^{-t(k_1+k_2)}$$

Można teraz wyrazić nadmiar diastereomeryczny de w następujący sposób:

$$de = \frac{\frac{k_1}{k_1+k_2}[\mathrm{L}]_0 - \frac{k_1}{k_1+k_2}[\mathrm{L}]_0 + 2\frac{k_1}{k_1+k_2}[\mathrm{L}]_0 e^{-t(k_1+k_2)}}{[\mathrm{L}]_0}\times 100\%$$

$$= \frac{k_2 + k_1 + 2k_1 e^{-t(k_1+k_2)}}{k_1 + k_2}\times 100\%$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy de = 69,8%.

2.8. Załóżmy następujący schemat reakcji dla Lothara i Rychezy:

Lothar: $0 \xrightarrow{k_1} 1 \xrightarrow{k'_1} 2$

Rycheza: $0 \xrightarrow{k'_1} 3$

gdzie 0 oznacza stan przed ugotowaniem o stosunku stężeń $[\mathrm{D}]/[\mathrm{L}] = x_0$, 1 odpowiada stanowi Lothara po ugotowaniu w roku 1137, charakteryzującemu się stosunkiem stężeń $[\mathrm{D}]/[\mathrm{L}] = x_1$, 2 oznacza stan Lothara po kwasowej hydrolizie ze stosunkiem stężeń $[\mathrm{D}]/[\mathrm{L}] = x_2$, natomiast 3 odpowiada stanowi Rychezy po hydrolizie, o stosunku stężeń $[\mathrm{D}]/[\mathrm{L}] = x_3$. k_1 jest stałą szybkości racemizacji w 373 K, k_1' jest stałą szybkości katalizowanej kwasem racemizacji w 383 K.

Zapisujemy następujące równania:

$$\ln\frac{1+x_3}{1-x_3} = 2k'_1 t_{\mathrm{hydrolizy}}$$

$$\ln\frac{1+x_1}{1-x_1} = 2k_1 t_{gotowania}$$

$$\ln\frac{1+x_2}{1-x_2} = 2k'_1 t_{\mathrm{hydrolizy}} + \ln\frac{1+x_1}{1-x_1}$$

Ich połączenie prowadzi do wyrażenia:

$$\ln\frac{1+x_2}{1-x_2} = \ln\frac{1+x_3}{1-x_3} + 2k_1 t_{gotowania}$$

z którego wyznaczamy czas gotowania:

$$\ln\frac{(1+x_2)(1-x_3)}{(1-x_2)(1+x_3)} = 2k_1 t_{gotowania}$$

Podstawiając wartości x_2 = 0,090 i x_3 = 0,059 otrzymujemy ostatecznie:

$$t_{gotowania} = \frac{1}{2\times5{,}10\times10^{-3}}\ln\frac{(1+0{,}090)(1-0{,}059)}{(1-0{,}090)(1+0{,}059)} = 6{,}11\mathrm{h}$$

Zadanie 3

3.1. Prawidłowe odpowiedzi:

- wzrost temperatury spalania paliwa w silniku
- wzrost roboczego ciśnienia gazu

3.2.

$$\Delta_c H_s^0(\mathrm{C_8H_{18}}) = \frac{\Delta_c H^0(\mathrm{C_8H_{18}})}{M(\mathrm{C_8H_{18}})} = \frac{-5065{,}08\times10^{-3}\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{114{,}23\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}} = -44{,}34\ \mathrm{MJ\ kg^{-1}}$$

$$\Delta_c H_s^0(\mathrm{H_2}) = \frac{\Delta_c H^0(\mathrm{H_2})}{M(\mathrm{H_2})} = \frac{-285{,}84\times10^{3}\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{2{,}02\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}} = -144{,}350\ \mathrm{MJ\ kg^{-1}}$$

3.3. Utlenianie cząsteczkowego wodoru wymaga przeniesienia z = 2 elektronów, zgodnie z równaniem: $\mathrm{H_2} + ½\ \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O}$.

$$\Delta_r S^0 = S^0(\mathrm{H_2O(c)}) - \left(S^0(\mathrm{H_2(g)}) + \frac{1}{2}S^0(\mathrm{O_2(g)})\right) = -164\ \mathrm{K^{-1}\ mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -285{,}84\times10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}} + 323{,}15\ \mathrm{K}\times$$
$$\times 164\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}} = -233\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$EMF = -\frac{\Delta_r G^0}{|z|F} = \frac{-233\times10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{2\times96485\ \mathrm{C\ mol^{-1}}} = 1{,}21\ \mathrm{V}$$

3.4.

$$\eta = \frac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0} = \frac{-225{,}85\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}{-281{,}64\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}}\times 100\% = 80{,}19\%$$

3.5. Produkowana energia elektryczna:

$W = P \times t = 10 \times 10^6\ \mathrm{W} \times 8 \times 3600\ \mathrm{s} = 2{,}88 \times 10^{11}\ \mathrm{J}$

jest wystarczająca dla przeniesienia ładunku między elektrodami:

$$Q = \frac{W}{U} = \frac{2{,}88\cdot 10^{11}\ \mathrm{J}}{2\ \mathrm{V}} = 1{,}44\cdot 10^{11}\mathrm{C}$$

Tworzenie wody jest procesem dwuelektronowym, a zatem teoretyczna masa wytworzonego wodoru wynosi:

$$m_{\mathrm{teoret}} = \frac{QM}{|z|F} = \frac{1{,}44\times10^{11}\mathrm{C}}{2\times96485\ \mathrm{C\ mol^{-1}}}\times 2{,}02\times10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}} = 1507\ \mathrm{kg}$$

Wydajność elektrolizy wynosi zatem:

$$\eta_{\mathrm{elektrolizy}} = \frac{m_{\mathrm{rzecz}}}{m_{\mathrm{teoret}}}\cdot 100\% = \frac{1090}{1507}\cdot 100\% = 72{,}3\%$$

eprasa.pl 7b4bb077d3

3.6. Czas trwania jazdy:

$$t = \frac{s}{v} = \frac{330\ \text{km}}{100\ \text{km h}^{-1}/3600\,\text{s}} = 11880\ \text{s}$$

wyznacza idealną ilość energii potrzebną do pokonania danej odległości:

$$W_{\text{ideal}} = P \times f \times t = 310\times10^3\ \text{W} \times 0{,}15 \times 11880\ \text{s} = 5{,}52\times10^8\ \text{J}.$$

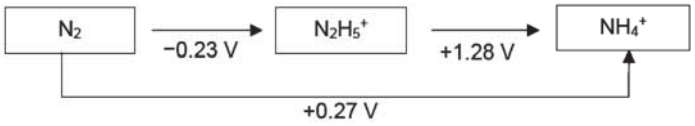
Przyjmując ogólną wydajność mniejszą od jedności, obliczamy rzeczywistą ilość energii:

$$W_{\text{real}} = \frac{W_{\text{real}}}{\eta_{\text{elektrolizy}} \cdot \eta_{\text{silnika}}} = \frac{5{,}52\cdot 10^8\ \text{J}}{0{,}75\cdot 0{,}95} = 7{,}75\cdot 10^8\ \text{J}$$

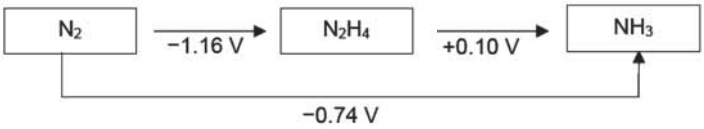
Po uwzględnieniu standardowej entalpii swobodnej tworzenia ciekłej wody pozwala to na obliczenie ilości wodoru:

$$m = \frac{W_{\text{real}}}{\left|\Delta_r G^0\right|} \times M = \frac{7{,}75\times10^8\ \text{J}}{2{,}26\times10^5\ \text{J mol}^{-1}} \times 2{,}02\times10^{-3}\text{kg mol}^{-1} = 6{,}93\ \text{kg}$$

3.7. Otoczenie kwasowe:



Otoczenie zasadowe:



Obliczenia:

Potencjały redoks dla redukcji N_2 do NH_4^+ oraz N_2 do NH_3 obliczamy następująco:

$$E^0(N_2/NH_4^+) = \frac{4E^0(N_2/N_2H_5^+) + 2E^0(N_2H_5^+/NH_4^+)}{6} = \frac{4\times(-0{,}23)+2\times1{,}28}{6}\text{V} = 0{,}27\ \text{V}$$

$$E^0(N_2/NH_3) = \frac{4E^0(N_2/N_2H_4) + 2E^0(N_2H_4/NH_3)}{6} = \frac{4\times(-1{,}16)+2\times0{,}10}{6}\text{V} = -0{,}24\ \text{V}$$

3.8.

Równania reakcji rozkładu hydrazyny:

$N_2H_4(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2(g)$

$3\ N_2H_4(aq) \rightarrow 4NH_3(aq) + N_2(g)$

Obliczenia:

Z relacji: $\Delta_r G^0 = -RT\ln K = -|z|FE^0$ wynika:

$$K = \exp\left(\frac{|z|FE^0}{RT}\right)$$

Dla reakcji rozkładu hydrazyny do NH_3 i N_2 w środowisku zasadowym:

$$K = \exp\left(\frac{|z|FE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4\times96485\ \text{C mol}^{-1}\times1{,}26\ \text{V}}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times298{,}15\ \text{K}}\right) = 1{,}6\times10^{85}$$

Dla reakcji rozkładu hydrazyny do H_2 i N_2 w środowisku zasadowym:

$$E^0 = E^0(H_2O/H_2) + (-E^0(N_2/N_2H_4)) = (-0{,}83+1{,}16)\ \text{V} = 0{,}33\ \text{V}$$

$$K = \exp\left(\frac{|z|FE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{4\times96485\ \text{C mol}^{-1}\times0{,}33\ \text{V}}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\times298{,}15\ \text{K}}\right) = 2{,}1\times10^{22}$$

3.9. Ze względu na to, że $E^0_{\text{dolnej reakcji}} > E^0_{\text{górnej reakcji}}$, reakcja górna zachodzi samorzutnie w przeciwnym kierunku. Dlatego rozładowanie baterii zachodzi, gdy lit opuszcza strukturę grafitu, a jego jony ulegają interkalacji w tlenku kobaltu:

$Li(C)_n + Co^{IV}O_2 \rightarrow LiCo^{III}O_2 + (C)_n$

3.10. Elektroda $Li(C)_n$ jest **anodą,** ponieważ **atomy litu ulegają tu utlenieniu**.

Elektroda $LiCoO_2$ jest **katodą**, **ponieważ jony kobaltu ulegają tu redukcji**.

3.11. Przeniesienie 1 mola elektronów wymaga przynajmniej masy 1 mola aktywnych składników, $M_{\text{całk}}$ = 169,94 g mol^{-1}, co oznacza, że właściwa pojemność ładunkowa wynosi:

$$c_{q,s} = \frac{F}{M} = \frac{96485\ \text{C mol}^{-1}}{169{,}94\ \text{g mol}^{-1}} = 567{,}76\ \text{Cg}^{-1} = 157{,}71\ \text{mAhg}^{-1}$$

Zakładając, że standardowa siła elektromotoryczna (napięcie) akumulatora wynosi:

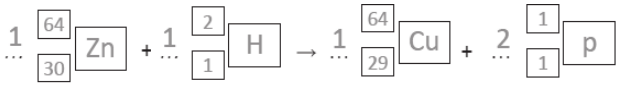
$U = E^0(Li_{x1}CoO_2/Li_{x2}CoO_2) - E^0(Li^+/Li) =$
$= 0{,}19 + 3{,}05\ \text{V} = 3{,}24\ \text{V}$

obliczamy gęstość energii akumulatora:

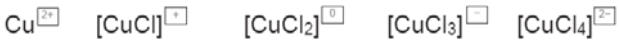
$\rho_{el} = U\times c_{q,s} = 3{,}24\ \text{V} \times 567{,}76\ \text{C g}^{-1} = 1839{,}6\ \text{W s g}^{-1}$
$\approx 0{,}511\ \text{kWh kg}^{-1}$

Zadanie 4

4.1.



4.2.



Ułamek molowy jest sumą współczynników podziału $[CuCl_3]^-$ i $[CuCl_4]^{2-}$:

$([[CuCl_3]^-] + [[CuCl_4]^{2-}])/c(Cu^{2+}) = (\beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4)/(1+\beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4) = (0{,}69\times4^3+0{,}055\times4^4)/(1+2{,}36\times4+1{,}49\times4^2+0{,}69\times4^3+0{,}055\times4^4) = 58{,}24/92{,}52 = 0{,}63$

4.3. Tak, temperatura wzrasta.

4.4. V_R (formy miedzi) = 69,7 cm^3; V_R (formy cynku) = 297 cm^3

4.5. Zgodnie z objętościami retencji (V_R), $V_{0,001}$(A) odpowiada $V_{0,001}$(formy Zn), natomiast $V_{0,999}$(B) odpowiada $V_{0,999}$ (formy Cu).

$$V_{0,001}(A) = 297\ \text{cm}^3 \times (1 - 6{,}91\times\sqrt{0{,}125\ \text{mm}/130\ \text{mm}} = 233\ \text{cm}^3$$

eprasa.pl 7b4bb077d3

$V_{0,999}(\mathrm{B}) = 2 \times 69{,}7\ \mathrm{cm}^3 - 54{,}8\ \mathrm{cm}^3 = 84{,}6\ \mathrm{cm}^3$

$V_{0,001}(\text{formy Cu}) = 69{,}7\ \mathrm{cm}^3 \times (1 - 6{,}91 \times \sqrt{0{,}125\ \mathrm{mm}/130\ \mathrm{mm}} = 54{,}8\ \mathrm{cm}^3$

Można oddzielić formy miedzi od form cynku: PRAWDA

4.6. $Q_{\mathrm{m,\ teoret}} = w(\mathrm{N})/M(\mathrm{N}) = 0{,}0483/(14{,}01\ \mathrm{g\ mol^{-1}}) = 3{,}45\ \mathrm{mmol\ g^{-1}}$

4.7. $Q_{\mathrm{v}} = V(\mathrm{AgNO_3}) \times c(\mathrm{AgNO_3}) \times V_{\mathrm{kolby}}/(V_{\mathrm{próbki}} \times V_{\mathrm{całk}}) = 0{,}0222\ \mathrm{dm^3} \times 0{,}1027\ \mathrm{mol\ dm^{-3}} \times 0{,}500\ \mathrm{dm^3} / (0{,}100\ \mathrm{dm^3} \times 0{,}01021\ \mathrm{dm^3}) = 1{,}12\ \mathrm{mmol\ cm^{-3}}$

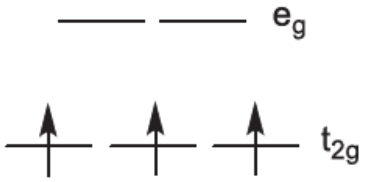
4.8. $x = Q_{\mathrm{v}} \times V_{\mathrm{c}}/(Q_{\mathrm{m,\ teoret}} \times m_{\mathrm{żywicy}}) = 1{,}12\ \mathrm{mmol\ cm^{-3}} \times 10{,}21\ \mathrm{cm^3}/(3{,}45\ \mathrm{mmol\ g^{-1}} \times 3{,}72\ \mathrm{g}) = 0{,}891$

Zadanie 5

5.1. $M(\text{almandyn}) = 497{,}75\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$

$\rho = m/V = (8 \times M)/(N_{\mathrm{A}} \times a^3) = (8 \times 497{,}75)/[6{,}022 \times 10^{23} \times (11{,}50 \times 10^{-8})^3] = 4{,}35\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$

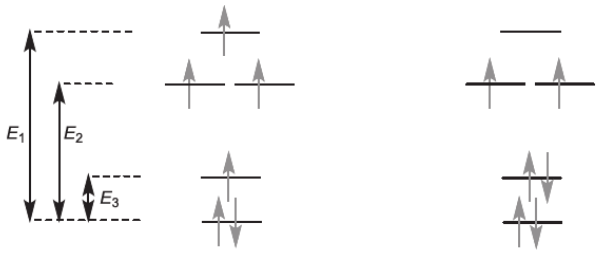
5.2. Schemat rozszczepienia orbitali dla konfiguracji d^3:



5.3. Co

5.4.

a) ułożenie wysokospinowe b) ułożenie niskospinowe



5.5. a) ułożenie wysokospinowe: $P > E_1 - E_3$

b) ułożenie niskospinowe $P < E_1 - E_3$

5.6. Cr, Ni

5.7.

czeski granat:	**B**	szafir:	**D**
uwarowit:	**C**	cytryn:	**A**

5.8.

¨ czerwony	¨ niebieski
¨ żółty	¨ niebiesko-zielony
¨ żółto-pomarańczowy	n czarny
¨ fioletowy	¨ biały

5.9. Oba podstawienia zmieniają ładunek o jednostkę na jon. Biorąc pod uwagę całkowitą liczbę jonów we wzorze otrzymujemy: $5\% \times 2 = p \times 3$, a zatem $p = 3{,}33\ \%$.

5.10.

$[\mathrm{Fe^{III}O_6}]^{\mathrm{oct}}$: $[\mathrm{Fe^{III}O_4}]^{\mathrm{tet}}$:

5.11.

Ze względu na to, że $\Delta_{\mathrm{oct}} < P$ (dla konfiguracji wysokospinowa w polu zarówno tetraedrycznym, jak i oktaedrycznym), w obu przypadkach liczba falowa odpowiada przejściu elektronowemu z poziomu wyższego na niższy, a zatem:

$11000\ \mathrm{cm^{-1}} = P - \Delta_{\mathrm{oct}}$

$22000\ \mathrm{cm^{-1}} = P - \Delta_{\mathrm{tet}} = P - (4/9)\Delta_{\mathrm{oct}}$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy:

$P = 30800\ \mathrm{cm^{-1}}$

$\Delta_{\mathrm{oct}} = 19800\ \mathrm{cm^{-1}}$

$\Delta_{\mathrm{tet}} = 8800\ \mathrm{cm^{-1}}$

Alternatywne rozwiązanie ma źródło w założeniu (niezależnym od wyników pkt. 5.10) o niskospinowym ułożeniu w polu oktaedrycznym i wysokospinowym ułożeniu w polu tetraedrycznym:

$11000\ \mathrm{cm^{-1}} = \Delta_{\mathrm{oct}} - P$

$22000\ \mathrm{cm^{-1}} = P - \Delta_{\mathrm{tet}} = P - (4/9)\Delta_{\mathrm{oct}}$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy:

$P = 48400\ \mathrm{cm^{-1}}$

$\Delta_{\mathrm{oct}} = 59400\ \mathrm{cm^{-1}}$

$\Delta_{\mathrm{tet}} = 26400\ \mathrm{cm^{-1}}$

5.12. A: Y^{III}; B: Al^{III}, Si: Al^{III}

5.13. $x = 2{,}85$ $y = 0{,}15$

5.14.

$57\ Y_2O_3 + 6\ CeO_2 + 100\ Al_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 40\ Y_{2,85}Ce_{0,15}Al_5O_{12} + 3H_2O$

(lub $2\ Y_{57}Ce_3Al_{100}O_{240} + 3H_2O$)

Dla $x = 2{,}25$ i $y = 0{,}75$:

$9\ Y_2O_3 + 6\ CeO_2 + 20\ Al_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 8\ Y_{2,25}Ce_{0,75}Al_5O_{12} + 3H_2O$

(lub $2\ Y_9Ce_3Al_{20}O_{48} + 3H_2O$)

5.15. Er^{3+}

5.16.

$$\lambda = \frac{1}{2127700}\mathrm{m} = 4{,}70 \times 10^{-7}\ \mathrm{m} = 470\ \mathrm{nm}$$

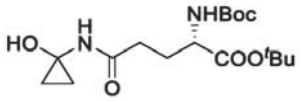
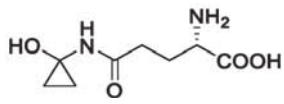
5.17.

¨ czerwony	¨ niebieski
¨ żółto-pomarańczowy	¨ czarny
¨ żółty	n niebiesko-zielony
¨ fioletowy	¨ biały

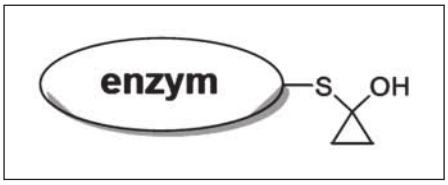
eprasa.pl 7b4bb077d3

Zadanie 6

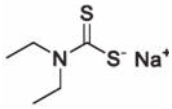
6.1.

A	B	C
D 	E 	

6.2.



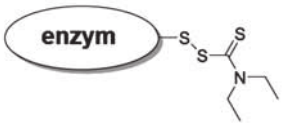
6.3.

G CS_2 Uznawano również kwas haloditiomrówkowy, jego estry lub sole.	H 

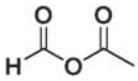
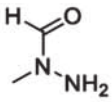
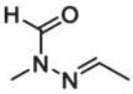
6.4.

Należało zaznaczyć: kwas m-chloronadbenzoesowy (mCPBA), I_2 oraz rozcieńczony H_2O_2.

6.5.

J 

6.6.

K  Uznawano też bezwonnik mrówkowy, połowa punktów za chlorek formylu
L 
M  Uznawano też aminoaldehydy, enaminy i sole iminiowe

6.7.

Masa zredukowana wiązania C-N:

$$\mu_{^{12}C}^{^{14}N} = \frac{14{,}000\ \text{g mol}^{-1} \times 12{,}000\ \text{g mol}^{-1}}{(14{,}000 + 12{,}000)\ \text{g mol}^{-1} \times 6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 1{,}0730 \times 10^{-26}\ \text{kg}$$

alternatywnie, $(\mu_{^{12}C}^{^{14}N})' = 6{,}4615\ \text{g mol}^{-1}$

$$\mu_{^{13}C}^{^{15}N} = \frac{15{,}000\ \text{g mol}^{-1} \times 13{,}000\ \text{g mol}^{-1}}{(15{,}000 + 13{,}000)\ \text{g mol}^{-1} \times 6{,}0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 1{,}1565 \times 10^{-26}\ \text{kg}$$

alternatywnie, $(\mu_{^{13}C}^{^{15}N})' = 6{,}9643\ \text{g mol}^{-1}$

stała siłowa wiązania C–N: $k = \left(2\pi\, c\, \tilde{\nu}_{^{12}C}^{^{14}N}\right)^2 \times \mu_{^{12}C}^{^{14}N} = 636{,}48\ \text{kg s}^{-2}$

liczba falowa podstawionego wiązania C–N:

$$\tilde{\nu}_{^{13}C}^{^{15}N} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu_{^{13}C}^{^{15}N}}} = 1\,245{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

hipotetyczny kinetyczny efekt izotopowy:

$$\frac{k_{^{12}C}^{^{14}N}}{k_{^{13}C}^{^{15}N}} = \exp\left(\frac{hc}{2k_B T}\left(\tilde{\nu}_{^{12}C}^{^{14}N} - \tilde{\nu}_{^{13}C}^{^{15}N}\right)\right) = 1{,}1166$$

alternatywnie można wyprowadzić wzór na KIE następująco:

$$\tilde{\nu}_{^{13}C}^{^{15}N} = \tilde{\nu}_{^{12}C}^{^{14}N}\sqrt{\frac{\mu_{^{12}C}^{^{14}N}}{\mu_{^{13}C}^{^{15}N}}} = 1\,245{,}5\ \text{cm}^{-1}$$

$$E_{\tilde{\nu}_{^{12}C}^{^{14}N}} = \frac{hc\tilde{\nu}_{^{12}C}^{^{14}N}}{2} = 1{,}2851 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

$$E_{\tilde{\nu}_{^{13}C}^{^{15}N}} = \frac{hc\tilde{\nu}_{^{13}C}^{^{15}N}}{2} = 1{,}2379 \times 10^{-20}\ \text{J}$$

$$\frac{k_{^{12}C}^{^{14}N}}{k_{^{13}C}^{^{15}N}} = \exp\left(\frac{E_{\tilde{\nu}_{^{12}C}^{^{14}N}} - E_{\tilde{\nu}_{^{13}C}^{^{15}N}}}{k_B T}\right) = 1{,}1166$$

6.8.

Należało zaznaczyć: „Nukleofilowy atak wody na uprotonowaną resztę amidową”.

eprasa.pl 7b4bb077d3

Zadania z chemii dla szkół podstawowych. Część V.

Wodorotlenki

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

Zadania zawarte w zbiorze powstawały w latach 2014-2017 w trakcie warsztatów metodycznych Gliwickiego Ośrodka Metodycznego. Wszystkie osoby zaangażowane w jego projektowanie są nauczycielami o ogromnym doświadczeniu w pracy z uczniami zarówno zainteresowanymi chemią, jak i takimi, dla których jest ona bardzo trudnym przedmiotem. Właśnie z myślą o tych drugich uczniach powstały publikowane niżej zestawy zadań. Zbiory zadań, dostępne obecnie na rynku wydawniczym, skierowane są w większości do uczniów zdolnych i bardzo zdolnych. Wiemy z doświadczenia, że jeżeli młody człowiek nie potrafi sprostać postawionym mu zadaniom, szybko się zniechęca i, czując się gorszym, zaczyna przeszkadzać w prowadzeniu lekcji. Nasz zbiór zawiera zadania o różnorodnych formach. Znaczna ich część została wzbogacona o wskazówki, które pomogą uczniom w ich rozwiązaniu. Mamy nadzieję, że zbiór ten będzie pomocny w państwa pracy i ułatwi uczniom szkół podstawowych opanowanie elementarnych umiejętności z zakresu chemii.

1. Poznajemy wodorotlenki. Wodorotlenek sodu

1.1. Określ prawdziwość zdań. Napisz literę P, jeśli uznasz zdanie za prawdziwe, a literę F przy zdaniu fałszywym.

a)

Wodorotlenek sodu dobrze rozpuszcza się w wodzie.	
Żrące właściwości wodorotlenku sodu wykorzystuje się w preparatach do udrażniania rur.	
Wodorotlenek sodu nazywany jest sodą.	

b)

Wodorotlenek sodu jest substancją stałą.	
Tlenek zasadowy to tlenek niemetalu, który w reakcji z wodą tworzy zasadę.	
Nie należy dotykać palcami granulek wodorotlenku sodu.	

c)

Wodorotlenek sodu jest substancją o barwie malinowej.	
Wodorotlenek sodu jest jednym z podstawowych surowców służących do produkcji mydła.	
Ług sodowy jest to stężony roztwór wodorotlenku sodu.	

d)

W reakcji sodu z wodą wydziela się tlen.	
Papierek uniwersalny zanurzony w roztworze wodorotlenku sodu zabarwi się na czerwono.	
Wodorotlenek sodu nie jest substancją higroskopijną.	

Informacja do zadania 1.2 i 1.3

Młody chemik przeprowadził doświadczenie, w którym zaszła reakcja opisana poniższym równaniem:

$$\mathbf{2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2}$$

1.2. a) Podaj nazwy substratów tej reakcji.
b) Podaj nazwy produktów tej reakcji.
c) Podaj nazwę reagenta, który jest metalem.
d) Podaj nazwę reagenta, który jest niemetalem.
e) Określ typ tej reakcji.

1.3. Napisz numery zdań, które podają **obserwacje** do doświadczenia przeprowadzonego przez młodego chemika.
1. W reakcji wydzielił się wodór.
2. Sód porusza się po powierzchni wody.
3. Sód zwija się w kuleczkę.
4. Sód ma mniejszą gęstość niż woda.
5. Powstał wodorotlenek sodu.
6. Wydziela się bezbarwny gaz.
7. Kuleczka sodu robi się coraz mniejsza, a po chwili znika.

Numery wybranych zdań: ……

1.4. Spośród podanych właściwości, wybierz i podkreśl te, które są właściwościami fizycznymi wodorotlenku sodu:

substancja stała, gaz, niebieskie kryształki, biały, reaguje z kwasami, dobrze rozpuszcza się w wodzie, żrący, higroskopijny.

1.5. Sód jest pierwiastkiem o dużej aktywności chemicznej, dlatego przechowuje się go w nafcie. Po wyjęciu z nafty metaliczna powierzchnia sodu po chwili matowieje. Część sodu na powierzchni próbki ulega utlenieniu. Zachodzi wówczas reakcja opisana równaniem:

$$\mathbf{4\,Na + O_2 \rightarrow 2\,Na_2O}$$

a) Podaj nazwy substratów tej reakcji.
……

b) Podaj nazwę produktu tej reakcji. ……
……

eprasa.pl 7b4bb077d3

c) Podaj nazwę reagenta, który jest metalem. …….....

d) Podaj nazwę reagenta, który jest niemetalem. …….....…….....

e) Określ typ tej reakcji. …….....

1.6. Na opakowaniach odczynników chemicznych znajdują się informacje o ich właściwościach. Spośród przedstawionych poniżej piktogramów, wybierz ten, który poinformuje kupującego o żrących właściwościach wodorotlenku sodu.

I II III IV

2. Poznajemy wodorotlenki. Wodorotlenek potasu

2.1. W poniższych zdaniach, podkreśl jedno ze sformułowań, aby otrzymać zdania prawdziwe.

a) Podczas rozpuszczania wodorotlenku potasu w wodzie wydziela się ciepło, czyli jest to proces *endoenergetyczny / egzoenergetyczny*

b) Wodorotlenek potasu ma stan skupienia: *stały / ciekły / gazowy*.

c) Właściwości wodorotlenku potasu *są podobne / nie są podobne* do właściwości wodorotlenku sodu.

d) Sód z wodą reaguje *gwałtowniej / mniej gwałtownie* niż potas.

2.2. Przeczytaj opis doświadczenia, a następnie uzupełnij obserwację dokonaną podczas tego eksperymentu.

Opis doświadczenia

Do roztworu wodorotlenku potasu dodano kroplę fenoloftaleiny.

Obserwacja:

Roztwór przyjął barwę …… .

2.3. Przeczytaj opis doświadczenia i obserwacje dokonane po kilku minutach od wykonania eksperymentu. Uzupełnij wniosek sformułowany na podstawie przeprowadzonego doświadczenia.

Opis doświadczenia

Na szkiełku zegarkowym, zachowując dużą ostrożność, położono kilka granulek wodorotlenku potasu.

Obserwacja:

Suchy wodorotlenek potasu, pozostawiony na powietrzu, stał się błyszczący. Po pewnym czasie „rozpłynął się".

Wniosek:

Wodorotlenek potasu pochłonął…… z powietrza i rozpuścił się.

Wodorotlenek potasu jest substancją …… .

2.4. Oblicz masy cząsteczkowe wodorotlenków metali grupy pierwszej układu okresowego pierwiastków:

a) KOH

Przykład – rozwiązanie podpunktu a)
Masa cząsteczkowa KOH = 1 x 39u + 1 x 16u + 1 x 1u = 56u
39u – masa atomowa potasu, odczytana z układu okresowego pierwiastków
16u – masa atomowa tlenu, odczytana z układu okresowego pierwiastków
1u – masa atomowa wodoru, odczytana z układu okresowego pierwiastków
Masy atomowe poszczególnych pierwiastków mnożymy przez 1, bo we wzorze KOH jest 1 atom potasu (1 x 39u), 1 atom tlenu (1 x 16u) i 1 atom wodoru (1 x 1u).

b) NaOH

c) LiOH

d) CsOH

2.5. Wodorotlenek potasu otrzymuje się w reakcji potasu lub tlenku potasu z wodą. Dobierz współczynniki w równaniach reakcji otrzymywania wodorotlenku potasu.

a) **….. K + ….. H_2O → ….. KOH + ….. H_2**

b) **…... K_2O + ….. H_2O → ….. KOH**

3. Poznajemy wodorotlenki. Wodorotlenek wapnia

3.1. Podaj wzór sumaryczny wodorotlenku wapnia stosując podane wskazówki:

3.2. Uzupełnij następujące zdania dotyczące otrzymywania wodorotlenku wapnia:

Wapń reaguje z _____ , o czym świadczą pojawiające się w probówce pęcherzyki gazu. Reakcja ta przebiega znacznie_____ niż analogiczna reakcja sodu. Wskaźnikiem użytym do doświadczenia może być _____, której bezbarwny roztwór zmienia barwę na _____.

3.3. Jedną z metod otrzymywania wodorotlenków jest reakcja tlenku metalu z wodą. W przypadku wodorotlenku wapnia jest ona szczególnie ważna, ze względu na jej zastosowanie w budownictwie. Zapisz opisaną reakcję według podanego schematu słownego i podaj nazwy zwyczajowe reagentów zawierających atom wapnia.

tlenek wapnia + woda → wodorotlenek wapnia

Nazwy zwyczajowe:

tlenek wapnia –

wodorotlenek wapnia –

3.4. Jakie właściwości wodorotlenku wapnia potwierdzają słuszność poniższych zdań:

a) „To wapno jest już wystarczająco tłuste"- powiedział pan murarz trzymając w ręku grudkę wapna palonego

b) „Na problemy z mchem w Pańskim ogrodzie, czyli zbyt kwaśną glebę proponuję użyć wapna jako nawozu" – powiedział ogrodnik zmartwionemu klientowi. Po chwili dodał: „w celu zwalczania szkodników w sadzie zalecam użyć mleka wapiennego"

eprasa.pl 7b4bb077d3

3.5. Oblicz skład procentowy wodorotlenku wapnia.

a) odczytaj z układu okresowego:
masa atomowa wapnia:
masa atomowa tlenu:
masa atomowa wodoru:

b) we wzorze wodorotlenku wapnia podaj:
liczbę atomów wapnia:
liczbę atomów tlenu:
liczbę atomów wodoru:

c) oblicz:
masę cząsteczkową $Ca(OH)_2$

d) oblicz zawartość procentową tlenu i wodoru według schematu:

Obliczenie zawartości procentowej wapnia:

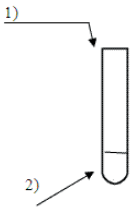
$$\%Ca = \frac{1 \text{ i } 40u}{74u} \approx 0{,}54 = 54\%$$

Zawartość procentowa tlenu:
Zawartość procentowa wodoru:

4. Poznajemy wodorotlenki. Inne wodorotlenki

4.1. Podaj wzory sumaryczne następujących wodorotlenków
wodorotlenek miedzi(I)
wodorotlenek żelaza(III)
wodorotlenek cynku
wodorotlenek manganu(II)
wodorotlenek ołowiu(IV)

4.2. Wodorotlenek glinu jest przykładem wodorotlenku słabo rozpuszczalnego w wodzie. Metodą jego otrzymywania jest reakcja soli np. chlorku glinu z mocną zasadą np. zasadą potasową. Uzupełnij schemat doświadczenia, w którym otrzymasz wodorotlenek glinu, przedstaw obserwacje i wnioski.



Obserwacje: ……...
.....
Wnioski: ……
…….....

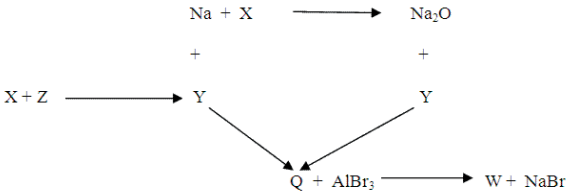
4.3. Uzupełnij reakcję opisaną w poprzednim zadaniu. Nie zapomnij o dobraniu współczynników stechiometrycznych. Zaznacz w reakcji, że powstający wodorotlenek strąca się w postaci osadu.

$AlCl_3$ + …….. → …… + …….

4.4. Uzupełnij równania reakcji:

…..$FeBr_3$ + ……. NaOH → …… + …….
…… + …….KOH → ……$Sn(OH)_2$ + ….. KI
….. $NiCl_2$ + …….. → ……. + …… LiCl

4.5. Podaj wzory i nazwy substancji, które kryją się pod literami X, Y ,Z ,Q , W



X- ….....
Y- ….....
Z- ….....
W- ….....
Q- ….....

5. Poznajemy wodorotlenki. Zasady

5.1. Wodorotlenki metali grupy pierwszej układu okresowego pierwiastków otrzymuje się w reakcji metalu lub tlenku metalu z wodą.

a) Dobierz współczynniki w równaniach reakcji otrzymywania wodorotlenku litu.

….. Li + ….. H_2O → ….. LiOH + ….. H_2
…... Li_2O + ….. H_2O → ….. LiOH

b) Dobierz współczynniki w równaniach reakcji otrzymywania wodorotlenku rubidu.

….. Rb + ….. H_2O → ….. RbOH + ….. H_2
…... Rb_2O + ….. H_2O → ….. RbOH

5.2. Na podstawie tabeli rozpuszczalności określ, które z podanych wodorotlenków dobrze rozpuszczają się w wodzie.

$Ba(OH)_2$, $Ni(OH)_2$,LiOH,$Fe(OH)_3$,$Al(OH)_3$,$Sr(OH)_2$

5.3. Wodorotlenki, które są dobrze rozpuszczalne w wodzie, noszą nazwę zasad.
Na podstawie tabeli rozpuszczalności określ, które z podanych wodorotlenków są zasadami.

KOH, $Fe(OH)_2$, RbOH, $Cr(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Ba(OH)_2$

5.4. Przeczytaj opis doświadczenia, a następnie uzupełnij obserwację dokonaną podczas tego eksperymentu.

Opis doświadczenia
W roztworze zasady sodowej zanurzono papierek uniwersalny.
Obserwacja:
Papierek przyjął barwę …….. .

6. Poznajemy proces dysocjacji jonowej zasad

6.1. Uzupełnij równania dysocjacji jonowej zasad. Informacja z poniższej ramki jest pomocna podczas wykonywania tego zadania.

Równanie dysocjacji jonowej wodorotlenków rozpuszczalnych w wodzie można zapisać ogólnie:

$$M(OH)_n \xrightarrow{H_2O} M^{n+} + nOH^-$$

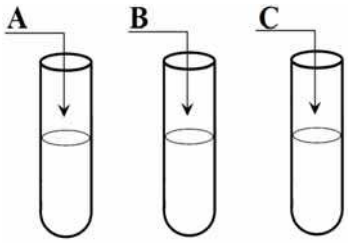
M – kation metalu o ładunku n+
n – liczba anionów wodorotlenkowych,
np. dla wodorotlenku wapnia o wzorze $Ca(OH)_2$, *n*=2 a kation metalu M = Ca^{2+} , stąd równanie dysocjacji jonowej tego wodorotlenku ma postać:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

a) ..... → $Na^+ + OH^-$
b) LiOH → ..... + ...
c) KOH → ..... + ...
d) ..... → $Ba^{2+} + 2OH^-$

eprasa.pl 7b4bb077d3

6.2. Uzupełnij rysunek. Wpisz nad probówkami wzory wodorotlenków, które do nich wprowadzono, jeśli wiadomo, że w probówkach wykryto:
A. kationy wapnia i aniony wodorotlenkowe,
B. kationy potasu i aniony wodorotlenkowe,
C. aniony wodorotlenkowe i kationy baru.



6.3.
I. Dysocjacja jonowa kwasów i zasad to:
a) wędrówka jonów do poszczególnych elektrod;
b) rozkład substancji złożonych na proste;
c) rozpad kwasów i zasad na jony pod wpływem prądu elektrycznego;
d) rozpad kwasów i zasad na jony pod wpływem wody.

II. Który z zapisów równania reakcji dysocjacji wodorotlenku wapnia jest prawidłowy?
a) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH$
b) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + OH^-$
c) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
d) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca + H_2O$

III. Jak należy przeczytać równanie reakcji:
$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^- ?$$
a) wodorotlenek baru dysocjuje na kation baru i anion wodorotlenkowy;
b) wodorotlenek baru dysocjuje na kationy baru i dwukrotnie większą liczbę anionów wodorotlenkowych;
c) wodorotlenek baru dysocjuje na anion baru i dwa kationy wodorotlenkowe;
d) wodorotlenek baru dysocjuje na bar i dwa aniony wodorotlenkowe.

IV. Które z poniższych zdań jest prawdziwe?
a) ładunek anionu metalu jest równy wartościowości metalu w cząsteczce wodorotlenku;
b) anion wodorotlenkowy może przybierać ładunek zależny od wartościowości metalu w cząsteczce wodorotlenku;
c) ładunek kationu metalu jest równy liczbie kationów wodorotlenkowych;
d) anion wodorotlenkowy jest zawsze jednoujemny (ładunek 1–).

V. W roztworze wodnym wykryto jony: K^+, Na^+, Ca^{2+} i OH^-.
Jakie substancje rozpuszczono w wodzie, by uzyskać ten roztwór?
a) KOH , $Ca(OH)_2$, NaOH ;
b) KOH , $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$;
c) $Ca(OH)_2$, KOH , NaOH ;
d) K , NaCl , $CaCl_2$.

VI. W wodnym roztworze wodorotlenku baru $Ba(OH)_2$ obecne są kationy baru Ba^{2+} i aniony wodorotlenkowe OH^-, przy czym:
a) liczba kationów baru jest dwa razy mniejsza od liczby anionów wodorotlenkowych;
b) liczba kationów baru jest dwa razy większa od liczby anionów wodorotlenkowych;
c) liczba kationów baru nie różni się od liczby anionów wodorotlenkowych;
d) liczba anionów wodorotlenkowych jest mniejsza od liczby kationów baru.

6.4. Określ, które z poniższych zdań jest prawdziwe, a które fałszywe. Uzupełnij tabelę wpisując obok każdego zdania literę **P**, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub **F**, jeśli jest fałszywe.

	Zdanie	P/F
a)	Nie wszystkie zasady ulegają dysocjacji elektrolitycznej.	
b)	Nie wszystkie wodorotlenki są rozpuszczalne w wodzie.	
c)	Substancje, których wodne roztwory przewodzą prąd elektryczny nazywa się elektrolitami.	
d)	Zasady to wodne roztwory związków chemicznych dysocjujące z utworzeniem kationów wodorotlenkowych.	
e)	Zasady są elektrolitami.	

ODPOWIEDZI

1. Poznajemy wodorotlenki. Wodorotlenek sodu
1.1 a) P, P, F b) P, F, P c) F, P, P d) F, F, F
1.2 a) sód, woda b) wodorotlenek sodu, wodór c) sód d) wodór e) reakcja wymiany
1.3 2, 3, 6 i 7
1.4 substancja stała, biały, dobrze rozpuszcza się w wodzie, higroskopijny
1.5 a) sód, tlen b) tlenek sodu c) sód d) tlen e) reakcja syntezy
1.6 IV

2. Poznajemy wodorotlenki. Wodorotlenek potasu
2.1 a) egzoenergetyczny b) stały c) są podobne d) mniej gwałtownie
2.2 malinową
2.3 parę wodną, higroskopijną
2.4 a) 40u b) 24u c) 150u
2.5 a) …2.. K + …2.. H_2O → …2.. KOH + ….. H_2, b) …... K_2O + ….. H_2O → …2.. KOH

3. Poznajemy wodorotlenki. Wodorotlenek wapnia
3.1 $Ca(OH)_2$
3.2 wodą, wolniej (spokojniej), fenoloftaleina, malinową.
3.3 $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
tlenek wapnia – wapno palone, wodorotlenek wapnia – wapno gaszone

eprasa.pl 7b4bb077d3

3.4 a – żrące, b – zasadowe , dezynfekujące
3.5
a) 40u, 16u, 1u
b) 1 atom, 2 atomy, 2 atomy
c) 74u
d) %Ca = 54%, %O=43%, %H=3%

4. Poznajemy wodorotlenki. Inne wodorotlenki

4.1 $CuOH$, $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Pb(OH)_4$

4.2 1) – roztwór wodorotlenku potasu, 2) – roztwór chlorku glinu, wytrącił się(biały) osad, zaszła reakcja wymiany prowadząca do otrzymania wodorotlenku glinu.

4.3 $AlCl_3 + 3\ KOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3\ KCl$

4.4

$FeBr_3 + 3\ NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NaBr$.

$SnI_2 + 2\ KOH \rightarrow Sn(OH)_2 + 2\ KI$

$NiCl_2 + 2LiOH \rightarrow Ni(OH)_2 + 2LiCl$

4.5

X- O_2, tlen, Y – H_2O, woda, Z – H_2, wodór, Q – NaOH, wodorotlenek sodu, W – $Al(OH)_3$, wodorotlenek glinu

5. Poznajemy wodorotlenki. Zasady

5.1

a) …2.. Li + …2.. H_2O → …2.. LiOH + ….. H_2

…... Li_2O + ….. H_2O → …2.. LiOH

b) …2.. Rb + …2.. H_2O → …2.. RbOH + ….. H_2

…... Rb_2O + ….. H_2O → …2.. RbOH

5.2 $Ba(OH)_2$, LiOH, $Sr(OH)_2$

5.3 KOH, RbOH, $Ba(OH)_2$

5.4 Uznawana odpowiedź: zieloną, zielononiebieską, niebieską, granatową.

6. Poznajemy proces dysocjacji jonowej zasad

6.1.

a) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

b) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

c) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

d) $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

6.2 **A –** $Ca(OH)_2$, **B** – KOH , **C –** $Ba(OH)_2$.

6.3 TEST: I – d, II – c, III – b, IV – d, V – c, VI – a.

6.4 a) F, b) P, c) P, d) F, e) P.

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

Gorzki smak kawy nie odstrasza

Percepcja smaku gorzkiego reguluje spożywanie niektórych napojów. Na przykład osoby wrażliwe na gorycz kofeiny piją więcej kawy – wynika z badania opublikowanego na łamach „Scientific Reports".

Teoretycznie nie powinniśmy lubić kawy. Jest gorzka, a gorycz zazwyczaj cechuje substancje o działaniu szkodliwym dla organizmu. Tymczasem kawa wcale nie odstrasza. Wręcz przeciwnie - jak wykazali naukowcy z Uniwersytetu Northwestern, przyciąga osoby szczególnie wrażliwe na jej gorzki smak.

„Można by oczekiwać, że ludzie szczególnie wrażliwi na gorzki smak kofeiny będą pić mniej kawy. Nasze badanie, które pokazało odwrotne rezultaty, sugeruje, że konsumenci kawy przyzwyczajają się do jej smaku lub uczą się wiązać smak kofeiny z pozytywnym wzmocnieniem, np. uczuciem pobudzenia, jakie oferuje" – wyjaśnia współautorka badania, Marilyn Cornelis.

Badacze ustalili ponadto, że picie dużych ilości kawy wiąże się ze spożywaniem małych ilości herbaty – być może ze względu na brak czasu na konsumpcję obu trunków.

Co więcej specjaliści stwierdzili, że osoby wrażliwe na gorzki smak chininy (substancji zawartej w toniku) lub PROP (syntetycznego związku o smaku charakterystycznym dla warzyw kapustowatych) mają skłonność do unikania kawy. Osoby wrażliwe na smak PROP unikają też alkoholu, zwłaszcza czerwonego wina.

„Wyniki badania sugerują, że odczuwanie smaku gorzkiego, regulowane przez nasze geny, kształtuje preferencje dla kawy, herbaty i alkoholu" – podsumowuje Cornelis.

Więcej na temat badania można przeczytać na stronie: https://www.nature.com/articles/s41598-018-34713-z.

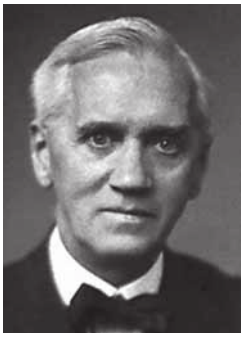
(PAP)

eprasa.pl 7b4bb077d3

Naturalne antybiotyki występujące w żywności

Leszek Ruchomski

Odkrycie antybiotyków dokonało się przypadkiem, a właściwie przez nieporządek, jaki panował w laboratorium Aleksandra Fleminga, który w 1928 roku zaobserwował zahamowanie wzrostu kolonii bakterii wokół pleśni. W 1938 roku Howard Florey i Ernst Boris Chain wyizolowali penicylinę, która ograniczała rozwój bakterii. W 1945 roku Aleksander Fleming (Rys. 1), Ernst Boris Chain (Rys. 2) oraz Howard Florey (Rys. 3) otrzymali Nagrodę Nobla z medycyny „za odkrycie penicyliny i jej zastosowanie w chorobach zakaźnych" [1]. Od tego czasu rozpoczęły się dynamiczne prace nad poszukiwaniem, badaniem i zastosowaniem kolejnych antybiotyków, z tego powodu XX wiek nazwano „wiekiem antybiotyków".



Rys. 1. Sir Alexander Fleming [1]

Rys. 2. Ernst Boris Chain [1]

Rys. 3. Sir Howard Walter Florey [1]

Antybiotyki otrzymywane są różnymi sposobami, w wśród których można wyróżnić [2]:

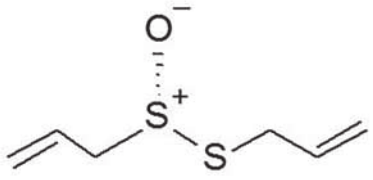
1. izolowanie ze środowiska naturalnego (antybiotyki naturalne),
2. izolowanie ze środowiska naturalnego, a następnie modyfikacje struktury poprzez reakcje chemiczne (antybiotyki półsyntetyczne),
3. całkowicie otrzymywane w laboratorium na drodze różnych reakcji chemicznych (antybiotyki syntetyczne).

Współczesna terapia zakażeń bakteryjnych oparta jest na stosowaniu antybiotyków o różnym mechanizmie działania. Jeden antybiotyk występuje pod różnymi nazwami handlowymi, ponieważ jest wytwarzany przez różnych producentów. Niepoprawny dobór antybiotyków lub ich nadużywanie jest konsekwencją ich popularności. Należy mieć na uwadze, że do czasu odkryć Fleminga ludzie radzili sobie z infekcjami bakteryjnymi w sposób naturalny, stosowali surowce lub produkty, których dostarczała natura. Z tego powodu powstało niniejsze opracowanie, które ma przypomnieć zapomnianą wiedzę przodków.

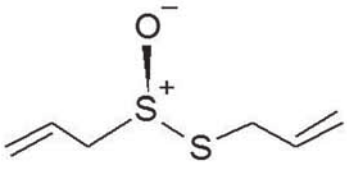
Czosnek pospolity *(Allium sativum)*

Charakterystyczny ostry zapach oraz smak czosnku sprawiał, że był on uważany za roślinę magiczną już w starożytności. Mimo długiej historii stosowania tej byliny wiarygodne wyniki badań względem drobnoustrojów zostały zaprezentowane w 1936 roku [3]. Autorzy stwierdzili, że opary czosnku hamowały wzrost i rozwój bakterii: *Myeobaeterium butyrieum*, *Mycobacterium smegmatis*, również prątka gruźlicy (*Mycobacterium tuberculosis*) [3], a w mniejszym stopniu pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*), pałeczki krwawej (*Serratia marcescens*) oraz laseczki siennej (*Bacillus subtilis*). Działanie farmakologiczne było skuteczniejsze w temperaturze 37 °C niż w temperaturze 10 °C, jednakże gotowanie prowadzi do całkowitej degradacji (rozpadu) związków chemicznych o działaniu zdrowotnym [4].

Badania strukturalne dowiodły, że czosnek zawiera wiele związków chemicznych, natomiast za działanie przeciwbakteryjne oraz charakterystyczny zapach odpowiedzialna jest allicyna, czyli związek organiczny z atomami siarki. Występuje on w postaci dwóch izomerów przestrzennych



Rys. 4. Enancjomer S-allicyny



Rys. 5. Enancjomer R-allicyny

eprasa.pl 7b4bb077d3

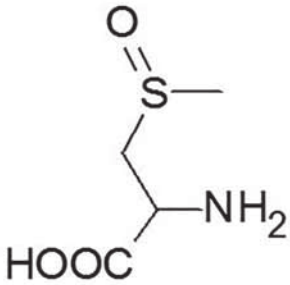
[5], czyli enancjomerów (Rys. 4 i 5). W tym miejscu należy zaznaczyć, iż nauka potwierdziła znane porzekadło, iż „gorzki lek najlepiej leczy", a odpychająca woń czosnku związana jest z jego działaniem przeciwbakteryjnym.

Cebula (*Allium cepa*)

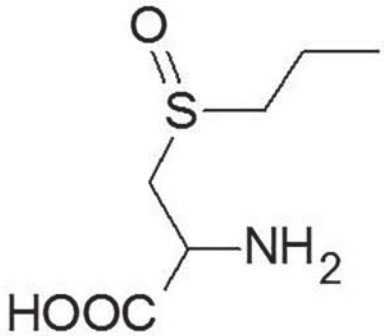
Pierwsze doniesienia o zahamowaniu wzrostu drożdży piwnych przez zastosowanie soku z cebuli przedstawił Louis Pasteur w 1857 roku [6]. Późniejsze badania wykazały, że hamuje on również namnażanie baterii, takich jak: laseczka sienna (*Bacillus subtilis*), laseczka woskowa (*Bacillus cereus*), pałeczka krwawa (*Serratia marcescens*), szybko rosnący atypowy prątek gruźlicy (*Mycobacterium smegmatis*) [7]. Dodatek 100 mg wysuszonej sublimacyjnie (liofilizowanej) cebuli do 1 cm^3 pożywki zawierającej gronkowca złocistego (*Staphylococcus aureus*) całkowicie hamował jego wzrost, a dodatek 15 mg liofilizatu – jedynie go opóźniał. [8].

Cebula hamuje namnażanie drożdży piekarskich górnej fermentacji (*Saccharomyces cerevisiae*) oraz drożdżaków (*Candida albicans*) naturalnie bytujących w przewodzie pokarmowym człowieka, a które zaczynają się namnażać z większą szybkością u osób z obniżoną odpornością prowadząc do kandydozy (grzybicy) przewodu pokarmowego [6]. Wyciąg z cebuli oraz cebula liofilizowana nie hamują jednak wzrostu *Klebsiella aerogenes* [9].

Składnikami aktywnymi o działaniu farmakologicznym cebuli są sulfotlenek *S*-metylocysteiny (Rys. 6) oraz



Rys. 6. Sulfotlenek S-metylocysteiny



Rys. 7. Sulfotlenek S-n-propylocysteiny

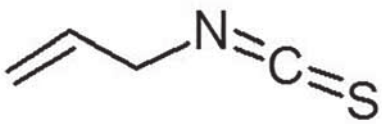
sulfotlenek *S*-n-propylocysteiny (Rys. 7) [8]. Związki te poprzez reakcje enzymatyczne są przekształcane w odpowiednie tiosulfiniany, które wykazują działanie przeciwbakteryjne oraz działanie kardiologiczne dzięki zapobieganiu agregacji płytek krwi.

Kapusta (*Brassica*)

Sok ze świeżej kapusty zawiera środki hamujące wzrost i rozwój pałeczki okrężnicy (*Escherichia coli*), *Klebsiella aerogenes* oraz *Pseudomonas campestre* [10]. Dodatkowe badania dotyczące soku z kapusty wykazały, że substancja hamująca była najbardziej aktywna wobec bakterii Gram-ujemnych, w rodzajach *Achromobacter*, baterii nylonożernych (*Flavobacterium*) i *Pseudomonas*, w tym również oportunistycznej pałeczki ropy błękitnej (*Pseudomonas aeruginosa*) [11]. Próby wyjaśnienia chemicznej natury związku odpowiedzialnego za działanie przeciwbakteryjne wykazały, że jest to węglowodan o masie cząsteczkowej około 10000 atomowych jednostek masy (10 kDa) oraz koagulanty [12].

Chrzan pospolity (*Armoracia rusticana*)

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem organicznego wyciągu z chrzanu potwierdziły szerokie spektrum przeciwbakteryjne, obejmujące bakterie Gram-dodatnie, takie jak: gronkowiec złocisty (*Staphylococcus aureus*), paciorkowiec kałowy (*Enterococcus faecalis*), laseczka sienna (*Bacillus subtilis*), laseczka wąglika (*Bacillus anthracis*), maczugowiec błonicy (*Corynebacterium diphtheriae*) oraz mniejszą liczbę bakterii Gram-ujemnych: pałeczkę okrężnicy (*Escherichia coli*), odmieńca pospolitego (*Proteus vulgaris*) oraz pałeczkę zapalenia płuc (*Klebsiella pneumoniae*) [13].



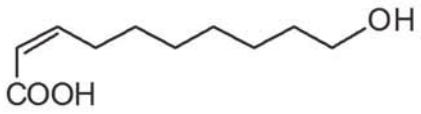
Rys. 8. Izotiocyjanian allilu

eprasa.pl 7b4bb077d3

Za działanie przeciwbakteryjne odpowiada izotiocyjanian allilu (Rys. 8), który należy do izocyjanianów organicznych, estrów. Powstaje podczas hydrolizy synigryny (*S*-glikozyd) [14]. W 2010 roku opublikowano bardzo interesujące wyniki badań *in vitro* oraz testów na zwierzętach, wskazujących, że izotiocyjanian allilu wykazuje działanie przeciwnowotworowe [15].

Miody

Naukowcy badający prozdrowotne właściwości miodów podają: „naturalny, nieogrzany miód wykazuje działanie przeciwbakteryjne" [16]. Lista bakterii wrażliwych na składniki miodu obejmuje bakterie Gram-ujemne, takie jak: pałeczka okrężnicy (*Escherichia coli*), Salmonella typhi, przecinkowiec cholery (*Vibrio cholerae*) oraz bakterie Gram-dodatnie, do których należą: gronkowiec złocisty (*Staphylococcus aureus*), maczugowiec błonicy (*Corynebacterium diphtheriae*), laseczka sienna (*Bacillus subtilis*), *Bacillus mycoides*, laseczka wąglika (*Bacillus anthracis*), prątek gruźlicy (*Mycobacterium tuberculosis*). Nie stwierdzono hamowania wzrostu pleśni oraz drożdży. Ekspozycja miodu na temperaturę powyżej 50 °C lub światło powodowała zmniejszenie aktywności przeciwbakteryjnej [17].



Rys. 9. Kwas 10-hydroksydek-2-enowy

Substancję o działaniu farmakologicznym nazwano „inhibiną", a nazwa pochodziła od rzeczownika „inhibitor" – indywiduum chemicznego spowalniającego lub zatrzymującego reakcję chemiczną. Późniejsze badania w zakresie ustalenia struktury chemicznej wykazały, że związkiem tym jest nadtlenek wodoru. Powstaje on podczas enzymatycznej hydrolizy polisacharydów do disacharydów i ostatecznie do D-glukozy, która zostaje utleniona do kwasu glukonowego z wytworzeniem nadtlenku wodoru. Aktywnym składnikiem frakcji niepolarnej (tłuszczowej) miodów oraz mleczka pszczelego jest nienasycony hydroksykwas karboksylowy [18], o nazwie systematycznej kwas 10-hydroksydek-2-enowy (Rys. 9).

Podsumowanie

Natura od wieków dostarcza rozmaitych produktów spożywczych, w których zawarte są związki chemiczne o działaniu przeciwbakteryjnym. Dostępne metody analityczne z pogranicza chemii i biologii potwierdzają znane od dawna przekonania o zdrowotnych właściwościach wielu z nich. Związki chemiczne, odpowiedzialne za działanie przeciwbakteryjne, wykazują aktywność względem różnych szczepów bakterii zarówno Gram-dodatnich, jak również Gram-ujemnych. Styl życia stanowi główny determinant zdrowia, w skład którego wchodzi zbilansowana dieta, a jej podstawą jest dostarczanie składników odżywczych każdego dnia. Z tego powodu warto spożywać nawet te byliny, które mają odpychający zapach, takie jak czosnek i cebula.

mgr inż. Leszek Ruchomski
asystent
Politechnika Lubelska
Laboratorium Elektrochemii
leszekruchomski@gmail.com

Literatura:

[1] The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1945, http://old.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1945/ (dostęp 13.09.2018)
[2] Danysz A., Buczko W., *Kompendium farmakologii i farmakoterapii. Podręcznik dla studentów medycyny*, Elsevier Urban & Partner, Wrocław, 2008
[3] Rao P.L., Verma S.C.L., *Antibiotic principle of Allium sativum. Structure of allicin; preparation and properties of diphenyl disulfide oxide*, J. Indian Inst. Sci., 1952, 34: 315-321
[4] Walton L., Herbold M., Lindegren C.C., Bactericidal effects *of* vapors *from* crushed garlic, Food Res., 1936, 1: 163-169
[5] Durlak P., Berski S., Latajka Z., *Theoretical studies on the molecular structure, conformational preferences, topological and vibrational analysis of allicin*, Chem. Phys. Lett., 2016, 644: 5-13
[6] Bustinza F., *The forerunners in the investigation of antibiotics, first note; on the antibiotic activity of the juice of the bulb of Allium cepa L.*, An. Inst. Bot. A. J. Cavanilles, 1959, 17: 3-14
[7] Forter M.J., *Bactericidal properties of allyl isothiocyanate and related oils*, J. Food Sci., 1937, 2: 435-438
[8] Virtanen A.I., Matikkala E.J., *The Structure and Synthesis of Cycloalliin Isolated from Allium cepa*, Acta Chem. Scand., 1959, 13: 623-626
[9] Fuller J.E., Higgins E.R., *Onion juice and bacterial growth*, Food Res., 1940, 5: 503-507,
[10] Sherman J.M., Hodge H.M., *The* bactericidal properties *of* certain plant juices, J. Bacteriol., 1936, 31: 96-98
[11] Pederson C.S., Fisher P., *The bactericidal action of cabbage and other vegetable juices*, Tech. Bull. N. Y. St. Agric. Exp. Sta, 1944, 273: 32
[12] Dickerman J.M., Liberman S., Studies on the chemical nature *of an* antibiotic present *in* water extract *of* cabbage, Food Res., 1952, 17: 438-441
[13] Halbeisen T., *An antibiotic* substance isolated from Cochlearia armoracia *(*horseradish*)*, Arzneimittel Forsch, 1957, 7: 321-324
[14] Shin, I.S., Masuda H., Naohide K., Bactericidal activity of wasabi (Wasabia japonica) against Helicobacter pylori, Int. J. Food Microbiol., 2004, 94: 255-261
[15] Zhang, Y., *Allyl isothiocyanate as a cancer chemopreventive phytochemical,* Mol. Nutr. Food Res., 2010, 54: 127-135
[16] White J.W., Subers M.H., *Studies on honey inhibine. 2. A Chemical Assay*, J. Apicult. Res., 1963, 2: 93-100
[17] Dold H., Du D.H., Dziao, S.T., *Detection of the antibacterial heat and light-sensitive substance in natural honey,* Z. Hyg. Infektionskr., 1937, 120: 155-167
[18] Blum M.S., Novak A.F., Taber S., *10-hydroxy-Δ^2-decenoic acid, an antibiotic found in royal jelly*, Science, 1959, 130: 452-453

eprasa.pl 7b4bb077d3

Kolagen,
czyli o białku ważnym dla skóry i nie tylko

Elżbieta Szczepańska

Nazwa kolagen pochodzi od greckiego κόλλα (kólla), oznaczającego „klej" i przyrostka -γέν, (-gen), oznaczającego „wytwarzanie". Odnosi się to do wczesnego pozyskiwania tego związku w procesie gotowania skóry i ścięgien koni oraz innych zwierząt. Kolagen to główne białko strukturalne występujące w przestrzeni zewnątrzkomórkowej wchodzące w skład różnych tkanek łącznych w ciałach zwierzęcych. Najczęściej znajduje się w tkankach włóknistych, takich jak ścięgna, więzadła i skóra. Jako główny składnik tkanki łącznej jest białkiem występującym w dużych ilościach u ssaków, bo od 25% do 35% całego ciała. Kolagen składa się z aminokwasów w postaci potrójnych helis, tworzących wydłużone włókienka.

W zależności od stopnia mineralizacji tkanki kolagenowe mogą być sztywne (kości), elastyczne (ścięgna) lub charakteryzować się stanem pośrednim pomiędzy dwoma wcześniejszymi (chrząstka). Bogate w kolagen są także: rogówki, chrząstki, kości, naczynia krwionośne, jelito, krążki międzykręgowe i zębina w zębach. W tkance mięśniowej służy jako główny składnik *endomysium* (części wewnętrznej mięśni).

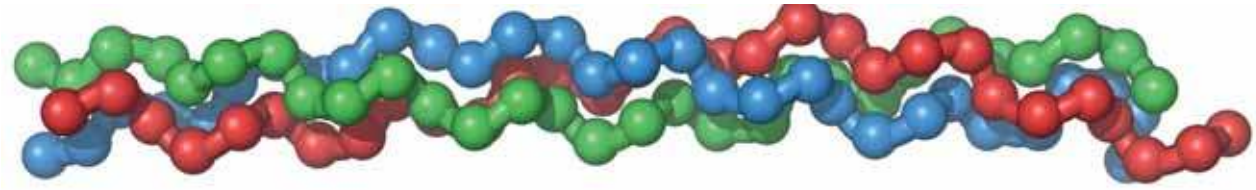
Kolagen ma wiele zastosowań kosmetycznych i medycznych m.in. sprawdza się w leczeniu schorzeń dotyczących kości i skóry. Żelatyna, która jest stosowana w żywności i przemyśle to kolagen, który został nieodwracalnie zhydrolizowany [1].

Budowa

W roku 1950 podczas badań dyfrakcji promieniami X udowodniono, że cząsteczka kolagenu przyjmuje strukturę potrójnej helisy. Oznacza to, że kolagen to trzy łańcuchy polipeptydowe skręcone wokół wspólnej osi (Rys.1). Helisa ta na ogół składa się z dwóch identycznych łańcuchów (α1) i dodatkowego łańcucha, który różni się nieznacznie pod względem składu chemicznego (α2).

Ciasne upakowanie trzech łańcuchów w pobliżu osi środkowej wynika z obecności aminokwasu – glicyny (Gly) jako niemal co trzeciej reszty aminokwasowej w łańcuchu kolagenu, stanowiąc o jego powtarzającej się sekwencji (Gly-Xaa-Yaa). Reszty Gly są schowane w centralnym rdzeniu potrójnej helisy, natomiast reszty w pozycji Xaa i Yaa są dostępne dla rozpuszczalnika i interakcji międzycząsteczkowych. Na ogół X to prolina, zaś Y to hydroksyprolina (Rys.2).

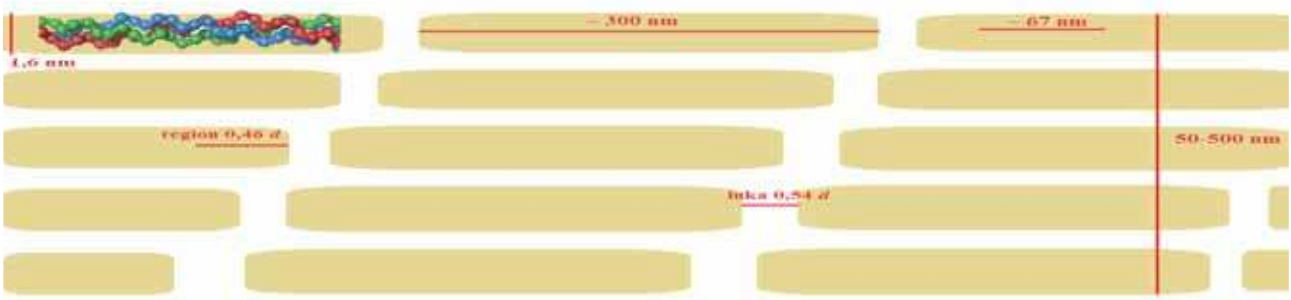
Kolagen każdego typu charakteryzuje się zawsze wysoką zawartością proliny (Pro) i potranslacyjnie zmodyfikowanej hydroksyproliny (Hyp).



Rys. 1. Model potrójnej helisy kolagenu (jednostka zwana tropokolagenem). Wikipedia licencja Creative Commons (https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d1/Collagentriplehelix.png).

Rys. 2. Schemat pojedynczego łańcucha kolagenu, złożonego z trzech najważniejszych aminokwasów: glicyny (Gly), proliny (Pro) i hydroksyproliny (Hyp). Rysunek wykonany przez autora.

eprasa.pl 7b4bb077d3



Rys. 3. Schemat ułożenia kolagenu w postać fibrylarną. Oznaczone zostały rozmiary poszczególnych parametrów włókien kolagenowych, w tym wykazujące okresowość: region i luka. Rysunek wykonany przez autora (na podstawie *The materials science of collagen* [2]).

Struktury kolagenu

Kolagen klasyfikuje się ze względu na to, jaką strukturę przybiera. Dzielimy go wobec tego na: fibrylarny (włóknisty) i niefibrylarny. Wśród niefibrylarnych wyróżniamy m.in.: kolagen błony podstawnej, kolagen o krótkim łańcuchu oraz kolagen FACIT (cząsteczki kolagenu powiązane z fibrylem z przerywanymi potrójnymi helisami). Najczęstsza forma występująca w przyrodzie to kolagen typu I. Poszczególne formy kolagenu zostały opisane poniżej.

FORMA FIBRYLARNA

Jest to struktura składająca się z włókien tworzących układ schodkowy (Rys.2). Ze względu na to, że struktura tego typu charakteryzuje się wysokim uporządkowaniem występuje w całym ciele, m.in. w ścięgnach, skórze, kościach i zębinie. Cząsteczka kolagenu w tej formie charakteryzuje się średnicą 1,6 nm i długością ok 299 nm. W tak ułożonym kolagenie wyróżniamy wielokrotnie występujące lukę i region, które charakteryzuje okresowość (tzw. okres d) wnoszący około 67 nm. Wynika z tego, że np. luka ma długość około 36 nm. Okresowość jest przyczyną układania się kolagenu w postać fibryli.

FORMA NIEFIBRYLARNA

a) Kolagen tworzący błonę podstawną

Błona podstawna jest matrycą znajdującą się pod nabłonkiem i stanowi powierzchnię narządów łącznie ze skórą i śródbłonkiem wnętrza naczyń krwionośnych. Kolagen błony podstawnej (typ IV) tworzy wyspecjalizowane struktury znajdujące się na granicy tkanek. Tworzy stosunkowo cienkie warstwy o grubości 40-50 nm w postaci splątanej sieci, które pomagają w filtracji molekularnej.

Inne typy kolagenu znajdujące się w błonie podstawnej to: kolagen VII, który tworzy filamenty kotwicowe o długości około dwóch cząsteczek i XVIII i XV, które są kluczowe dla rozwoju odpowiednio oka i mięśni.

b) Kolagen o krótkim łańcuchu

Kolageny o krótkich łańcuchach (typ VIII i X) łączą się w skupiska tworząc siatkę. Cząsteczka tego kolagenu to krótka potrójna spirala o długości odpowiadającej około połowie długości kolagenu o strukturze fibryli. Kolagen typu VIII tworzy postać sześciokątnej siatki, w której skład wchodzą cienkie włókienka i działa jako wzmacniacz wzrostu czynnika wywołującego proliferację (gwałtowne rozmnażanie) komórek. Kolagen typu X wchodzi w skład przerastającej (hipertroficznej) chrząstki.

c) Kolagen FACIT

Kolagen tego typu występuje razem z kolagenem w formie fibryli (ang. *Fibril associated collagens with interrupted triple helices*). Zawiera on kolagenowe domeny, które są przerywane domenami niehelikalnymi i łączą się z powierzchnią kolagenu fibrylarnego. Przykładem kolagenu tego typu jest typ IX, który nie jest równoległy do długich fibryli typu II.

Typy kolagenu

Ponad 90% kolagenu w ludzkim ciele jest typu I. Dotychczas zidentyfikowano i opisano 28 rodzajów kolagenu. Kilka najbardziej istotnych typów wraz z miejscem występowania w ciele oraz przyjmowaną strukturą zostało zebrane w tabeli (Tab. 1).

Biosynteza kolagenu

Synteza kolagenu jest procesem złożonym i składa się z kilku etapów. Omówiona zostanie synteza kolagenu włóknistego, ponieważ występuje on najczęściej. W skrócie, w początkowym etapie powstaje trójwymiarowa struktura o strukturze splecionej, z głównymi składnikami takimi jak glicyna i prolina. Jest to prekursor kolagenu – prokolagen. Następnie prokolagen modyfikuje się przez dodanie grup hydroksylowych do aminokwasów proliny i lizyny. Ten etap jest ważny dla późniejszych reakcji i tworzenia potrójnej helisy kolagenu, ponieważ enzymy hydroksylazy, które wykonują te reakcje, wymagają witaminy C jako kofaktora (czyli związku chemicznego, który jest potrzebny enzymom do katalizowania określonych reakcji). Wobec tego długotrwały niedobór tej witaminy powoduje upośledzoną syntezę kolagenu i szkorbut.

Biosyntezę kolagenu można opisać w 6 punktach: (Przedrostek „pre" w tej nomenklaturze odnosi się do peptydowych sekwencji sygnałowych, które kierują translacją mRNA alfa-łańcucha na retikulum endoplazmatycznym- RE):

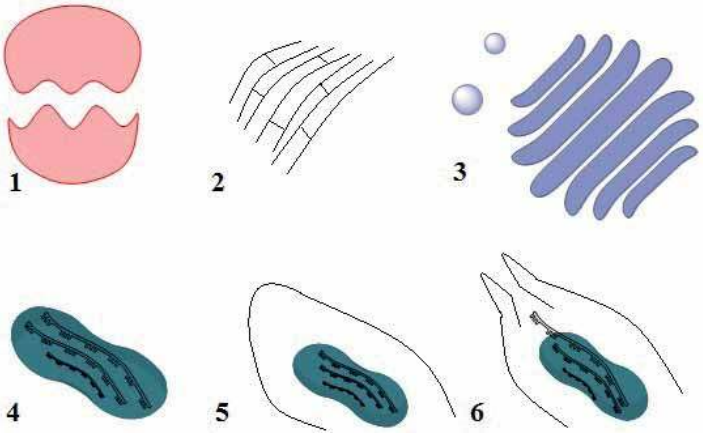
1. Proces transkrypcji (czyli proces syntezy RNA na matrycy DNA) mRNA.

eprasa.pl 7b4bb077d3

Tab.1. Różne typy kolagenu wraz z miejscem występowania w ciele i przyjmowaną strukturą. Tabela wykonana przez autora (na podstawie *The materials science of collagen* [2]).

Typ	Miejsce występowania w ciele	Przyjmowana struktura
I	skóra, ścięgno, podwiązanie naczyniowe, narządy, kość (główny składnik organicznej części kości)	fibrylarna
II	chrząstka (główny kolagenowy składnik chrząstki)	fibrylarna
III	siateczka (główny składnik włókien siatkowych), powszechnie występująca obok typu I	fibrylarna
IV	tworzy blaszkę podstawną, warstwę sekrecyjną (wydzielniczą) nabłonka błony podstawnej	niefibrylarna: kolagen błony podstawnej
V	powierzchnie komórek, włosy i łożysko	fibrylarna
VI	odmiana typu V	inne
VII	występuje w tkance nabłonkowej, m.in. w skórze i na powierzchni tętnic	inne
VIII	występuje w śródbłonku (wchodzi w skład błon śluzowych i wnętrz żył i tętnic)	niefibrylarna: kolagen o krótkim łańcuchu
IX	występują w chrząstkach (wraz z typem II)	niefibrylarna: kolagen FACIT
X	występują w chrząstkach (wraz z typem II)	niefibrylarna: kolagen o krótkim łańcuchu
XI	występują w chrząstkach (wraz z typem II)	fibrylarna
XII	występuje razem z typem I i III w wielu tkankach.	niefibrylarna: kolagen FACIT

2. Tworzenie prepropeptydu: Gdy końcowy mRNA wychodzi z jądra komórki i wchodzi do cytoplazmy, łączy się z podjednostkami rybosomalnymi i następuje proces translacji.
3. Z prepropeptydu do prokolagenu: Zachodzi tu kilka modyfikacji pre-pro-peptydu prowadzących do utworzenia peptydu alfa. Po dokonaniu tych modyfikacji zachodzi skręcanie propeptydów w potrójną helisę z wytworzeniem prokolagenu. Następnie prokolagen jest pakowany do pęcherzyków przenoszących go do aparatu Golgiego.



Rys. 4. Kolejne etapy syntezy biosyntezy kolagenu. 1.Tworzenie włókienka kolagenowego rozpoczyna się, gdy rybosom syntetyzuje łańcuchy prokolagenu. 2. Rybosom importuje nowe łańcuchy prokolagenu do szorstkiego retikulum endoplazmatycznego. 3. Molekuły prokolagenu w aparacie Golgiego 4. Struktura prokolagenu po oddzieleniu od aparatu Golgiego, tzw. GPC (ang. *Golgi Plasma Membrane Carriers*). 5. Depozytor włókien (ang. *fibripositor*, lub po prostu pęcherzyk wydzielniczy) powstaje, gdy GPC wypycha się z błony komórkowej komórki, przygotowując się do osadzenia włókienka. 6. Pęcherzyk wydzielniczy z włóknem otwiera się i osadza włókienka w macierzy pozakomórkowej. Rysunek wykonany przez autora (na podstawie *The materials science of collagen* [2]).

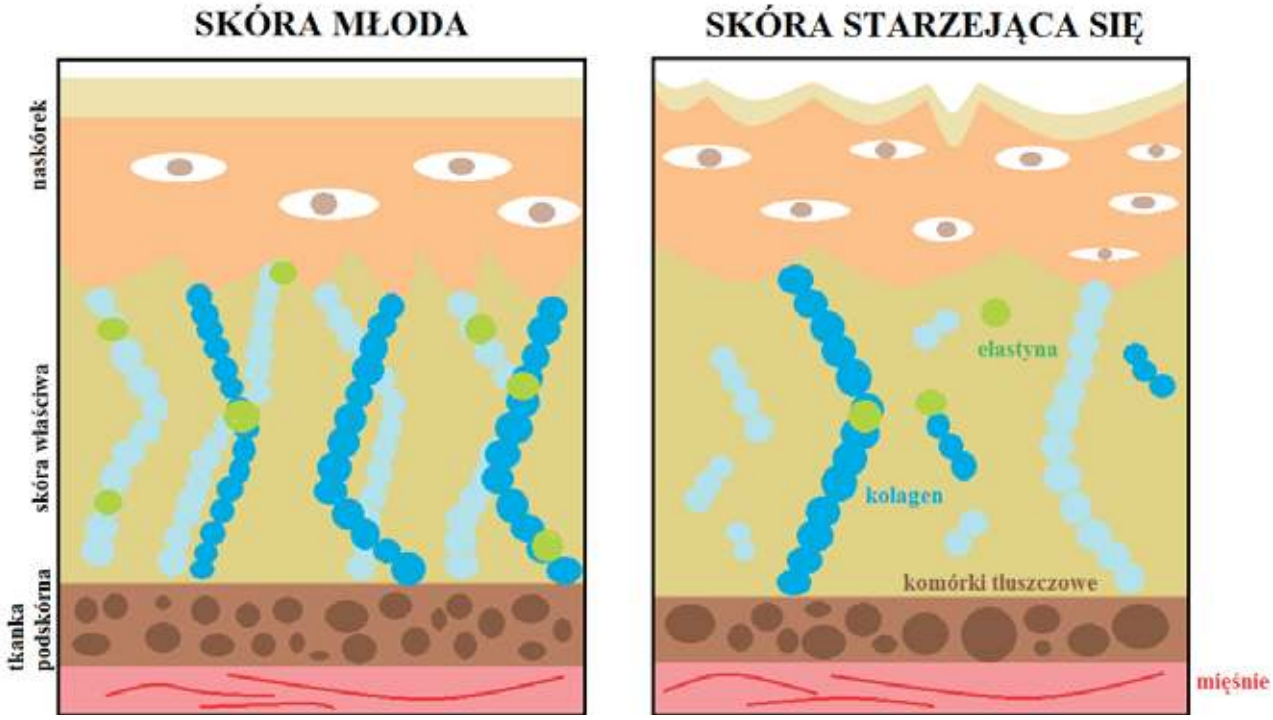
4. Modyfikacja w aparacie Golgiego: w aparacie Golgiego prokolagen przechodzi ostatnią modyfikację potranslacyjną, zanim zostanie wydzielony z komórki.
5. Tworzenie się tropokolagenu. Po wyjściu z komórki, enzymy związane z błoną, znane jako „peptydazy kolagenu", usuwają „luźne końce" cząsteczki prokolagenu. To, co zostało, nazywa się tropokolagenem.
6. Tworzenie się włókienek kolagenu [2].

Starzenie się skóry

Stan skóry ulega pogorszeniu na skutek: zaburzeń dermatologicznych, warunków środowiskowych (wiatr, klimatyzacja, ogrzewanie) i wewnętrznych procesów starzenia, które mogą być przyspieszone przez czynniki takie jak nadmierna ekspozycja na słońce (tzw. fotostarzenie) lub inne problemy związane ze stylem życia (palenie, alkohol, stres, brak snu). Wszystkie przedstawione czynniki mogą powodować powstawanie zmarszczek, pojawienie się brązowych plam i pogrubienie skóry. Ostatnie badania pokazują, że również zmiana diety może wpływać na funkcjonowanie skóry. Dodatkowo choroby autoimmunologiczne, starzenie się i stres mogą zmienić ilość i integralność kolagenu w skórze, gdyż upośledzają jakość kolagenu.

Badania wykazały, że synteza oraz względne proporcje kolagenu zmieniają się w różnych etapach życia. Młoda skóra jest wykonana w 80% z kolagenu typu I i około 15% kolagenu typu III. Z wiekiem zdolność do uzupełniania kolagenu, w sposób naturalny zmniejsza się o około 1,5% rocznie. Z upływem czasu włókna kolagenowe stają się grubsze i znacznie krótsze (zatraca się kolagen typu I), maleje gęstość kolagenu i elastyny w skórze właściwej (struktura i elastyczność skóry ulega degradacji) powodując pojawienie się skóry znacznie cieńszej i sztywnej.

eprasa.pl 7b4bb077d3



Rys.5. Budowa skóry wraz z tkanką podskórną i mięśniami – porównanie skóry młodej i starzejącej się. Rysunek wykonany przez autora na podstawie strony http://silkah.com/stemcell/vs/ (05.04.18).

W wyniku starzenia skóra narażona jest także na utratę kwasu hialuronowego (skóra traci nawilżenie i elastyczność), wobec czego wydaje się luźniejsza i wiotczeje.

Starzenie się skóry jest zatem złożonym procesem biologicznym, który wpływa na kilka jej składników, a tym samym na jej wygląd. Zmiany w procesie starzenia się skóry spowodowane są zmianami strukturalnymi komórek skóry i tekstury jej tkanek, ponieważ wytwarzane są (głównie przez promieniowanie UV i metabolizm komórkowy) tzw. wolne rodniki, czyli reaktywne formy tlenu, zawierające niesparowane elektrony (ROS, *z ang. reactive oxygen species*). ROS indukują molekularne zniszczenie, a w konsekwencji utratę funkcji biologicznych skóry. Kolejne ważne zjawisko, które ma miejsce, szczególnie w tkankach bardzo bogatych w białka, to produkcja AGEs (*z ang. Advanced Glycation End*). Molekuły te tworzą się w trakcie reakcji chemicznej między glukozą a wolnymi grupami aminowymi w białkach i pozostają w tkance, gdzie tworzą się przez długi czas, ponieważ nie mogą być normalnie zdegradowane przez enzymy [3].

Zastosowanie

Kolagen znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym kosmetyce, medycynie czy przemyśle spożywczym. W chirurgii kosmetycznej stosuje się go jako środek leczniczy dla pacjentów z oparzeniami oraz w szerokiej gamie zabiegów stomatologicznych, ortopedycznych i chirurgicznych. Zarówno ludzki, jak i bydlęcy kolagen jest szeroko stosowany jako wypełniacze skórne do leczenia zmarszczek oraz w przypadkach starzenia się skóry. Niestety, jeśli decydujemy się na tego typu zabieg musimy mieć na uwadze ryzyko reakcji alergicznych powodujących długotrwałe zaczerwienienie. Co ciekawe większość kolagenu pozyskiwanego do celów medycznych pochodzi od młodego bydła z certyfikowanych hodowli zwierząt.

Białko to znalazło także zastosowanie przy przeszczepach kostnych. Ponieważ szkielet tworzy strukturę ciała, ważne jest, aby utrzymał swoją siłę, nawet po różnego typu urazach. Kolagen jest stosowany w przeszczepie kości, ponieważ, jak wcześniej wspomniano, ma strukturę helisy o trzech łańcuchach, co czyni go cząsteczką o bardzo silnych wiązaniach. Jest idealny do stosowania w kościach, ponieważ nie narusza integralności strukturalnej szkieletu. Spiralna struktura kolagenu zapobiega jego rozkładowi przez enzymy, umożliwia przyleganie komórek i jest ważna dla prawidłowej budowy macierzy pozakomórkowej. Białka kolagenowe są szeroko stosowane w budowie sztucznych substytutów skóry stosowanych w leczeniu ciężkich oparzeń i ran. Często łączy się je z silikonami, fibroblastami, czynnikami wzrostu i innymi substancjami.

Jako produkt naturalny kolagen jest stosowany jako naturalny opatrunek na rany o właściwościach, których nie posiadają sztuczne opatrunki. Ze względu na naturalną zdolność zwalczania infekcji pomaga utrzymać sterylność rany. Kolagen ma także obiecujące właściwości w zakresie regeneracji tkanek, takie jak struktura porów, przepuszczalność, hydrofilowość i stabilność *in vivo*. Rusztowania kolagenowe są idealne do osadzania komórek, takich jak osteoblasty i fibroblasty.

W przemyśle spożywczym kolagen nie tylko przetwarza się w celu pozyskania żelatyny. Białko to poddane

eprasa.pl 7b4bb077d3

procesowi hydrolizy redukuje się do małych peptydów, które można spożywać w postaci suplementów diety mających na celu wspomaganie zdrowia stawów i kości oraz poprawianie jakości skóry. Kolagen stosowany w tym celu występuje pod postacią tabletek, kapsułek czy proszku. Hydrolizowany kolagen ma znacznie mniejszą masę cząsteczkową w porównaniu do natywnego kolagenu lub żelatyny, a badania sugerują, że ponad 90% zhydrolizowanego kolagenu jest trawione i staje się dostępne jako mniejsze cząstki peptydów w krwiobiegu w ciągu jednej godziny. Z krwi peptydy (zawierające hydroksyprolinę) są transportowane do docelowych tkanek, np. skóry, kości i chrząstki, gdzie działają jako elementy budulcowe dla komórek lokalnych i wspomagają produkcję nowych włókien kolagenowych [4].

Kolagenopatie

- *Wrodzona łamliwość kości* – Choroba spowodowana mutacją w kolagenie typu I. Objawia się słabymi kośćmi i nieregularną tkanką łączną. Niektóre przypadki mogą być łagodne, podczas gdy inne mogą być śmiertelne.
- *Achondrodysplazja, chondrodystrofia* – Objawia się zaburzeniami rozwoju kości i karłowatością. Przyjmuje się, że jest spowodowana mutacją w kolagenie typu II.
- *Zespół Ehlersa- Danlosa* – Charakteryzuje się nadmierną elastycznością skóry oraz stawów, często połączoną z nieprawidłowym gojeniem się ran. Występuje wiele postaci tej choroby, z których każda spowodowana jest innym czynnikiem np. zespół typu IV powodowany jest prze zaburzenia kolagenu typu III.
- *Zespół Alporta* – Spowodowany mutacją w genie kodującym kolagen. Objawami są: zaburzenia pracy nerek, zmiany w obrębie narządu wzroku.
- *Zespół Knoblocha* – spowodowany mutacją w genie kodującym kolagen typu XVIII. Ta rzadka choroba charakteryzuje się wadami czaszki i problemami ze wzrokiem.
- *Osteoporoza*- choroba objawiająca się z wiekiem, związana m.in. zmniejszeniem się poziomu kolagenu w skórze i kościach [5].

Mgr Elżbieta Szczepańska
Doktorantka, Uniwersytet Gdański

Literatura:

[1] An B., Lin Y., Brodsky B., *Collagen interactions: Drug design and delivery*, Advanced Drug Delivery Reviews, 97 (2016) 69–84.
[2] Vincent R.S., Yang W., Meyers A.M., *The materials science of collagen*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 52 (2015) 22–50.
[3] Sibilla S., Godfrey M., Brewer S., Budh-Raja A., Genovese L., *An Overview of the Beneficial Effects of Hydrolysed Collagen as a Nutraceutical on Skin Properties: Scientific Background and Clinical Studies*, The Open Nutraceuticals Journal, 8 (2015) 29-42.
[4] Hulmes D.J., *Building collagen molecules, fibrils, and suprafibrillar structures,* Journal of Structural Biology, 137 (2002) 2–10.
[5] Mandal A., *Collagen Types and Linked Disorders,* News-Medical.net. https://www.news-medical.net/health/Collagen-Types-and-Linked-Disorders.aspx (07.04.2018).

Polscy chemicy u progu niepodległości

Kazimierz Fajans – uczony, którego Europa nie chciała...

(a Amerykanie wręcz przeciwnie)

Jarosław Lewkowski

Każdy, kto skończył studia chemiczne spotkał się z prawem przesunięć, zwanym prawem Soddy'ego-Fajansa. Nieco bardziej zaawansowani absolwenci chemii mogą identyfikować z nazwiskiem Fajansa prawo strącania i adsorpcji oraz reguły Fajansa, czyli metody oceny charakteru jonowo-kowalencyjnego wiązania chemicznego. Specjaliści w dziedzinie chemii teoretycznej wiązać będą z pewnością postać Kazimierza Fajansa z teorią kwantykuł, nieorganicy – z odkryciem pierwiastka – protaktynu.

Ale kim był ów Kazimierz Fajans? Skąd pochodził, gdzie się urodził? Identyfikujemy Go jako uczonego z Ameryki, który wcześniej pracował w Niemczech... A jak było naprawdę?

W niniejszym artykule spróbuję nakreślić sylwetkę Kazimierza Fajansa na tle wydarzeń historycznych. Pominę szczegółowe omawianie jego osiągnięć, gdyż rok temu [1], w „Chemii w Szkole" ukazał się znakomity artykuł omawiający Jego odkrycia. A jeżeli dodam, iż o pracach Kazimierza Fajansa pisał kilkukrotnie sam profesor Józef Hurwic [2,3], to jasne stanie się, iż nie byłbym w stanie dodać do tej sprawy nic nowego. Postaram się opowiedzieć w lapidarny sposób o człowieku, uczonym i pasjonacie chemii i fizyki.

Kazimierz Fajans urodził się 27 maja 1887 roku w Warszawie jako syn Hermana i Wandy z domu Wolberg [4]. Z rodziny Fajansów wywodzili się znamienici przedstawiciele nauki, sztuki i przemysłu, np. Maksymilian Fajans — rysownik i litograf oraz Maurycy Fajans, który założył Towarzystwo Żeglugi Parowej na Wiśle. Wykształcenie było dla rodziny sprawą nadrzędną [4].

Jak wspominał dr Wojciech Kozłowski – cioteczny prawnuk Kazimierza Fajansa: „*w domu Fajansów zawsze było mnóstwo książek, książka była ważna, książka była w ręce, a nie tylko spoczywała na półce*" [5]. W takiej atmosferze wzrastał Kazimierz, który z początku uczył się w domu pod kierunkiem prywatnych nauczycieli, a następnie posłany został do państwowego gimnazjum realnego, w którym królowały nauki matematyczno-przyrodnicze, a językiem wykładowym, tak jak w całym zaborze obejmującym centralną część Polski, był język rosyjski.

Początki kariery

W roku 1904 ukończył szkołę średnią, a po jej ukończeniu wyjechał do Niemiec, aby na Uniwersytecie w Lipsku

eprasa.pl 7b4bb077d3

Kazimierz Fajans. Źródło: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Fajans-Kazimierz;3899630.html – dostęp dnia 30.09.2018

studiować nauki chemiczne. Po kilku latach przeniósł się na Uniwersytet w Heidelbergu, gdzie pod kierunkiem Georga Brediga rozpoczął prace na rozprawą doktorską z dziedziny chemii organicznej. W 1908 roku ukazała się bodajże pierwsza publikacja naukowa Kazimierza Fajansa zatytułowana „O stereochemii katalizy" [6]. Rok później uzyskał stopień doktora za badania nad syntezą enzymatyczną związków chiralnych.

Po doktoracie postanowił szukać swojej drogi. W roku 1910 wyjechał na krótko do Zurychu, aby posłuchać tam wykładów znanego już wówczas Alberta Einsteina na tamtejszym uniwersytecie. Po tych wykładach, według wspomnianego już wcześniej Wojciecha Kozłowskiego, Kazimierz Fajans stwierdził, że chemia organiczna nie jest Jego domeną i postanowił poświęcić się chemii fizycznej [5]. Zmiany dotyczyły również życia prywatnego, bowiem w tym samym roku 1910 poślubił Salomeę Kapłan.

Wkrótce potem zdecydował się pojechać do Manchesteru, gdzie na *Victoria University of Manchester* miał swoje laboratorium sam Ernest Rutherford. Fajans dostał roczny kontrakt (dziś powiedzielibyśmy – staż podoktorski) i współpracując z Henry G. Moseleyem i Hansem Geigerem [2,4], zrewanżował się swoim pracodawcom rzekłbym, w dwójnasób, odkrywając dwutorowy rozpad (α i β) jednego z izotopów bizmutu i opisując zjawisko rozgałęziania się, czyli bifurkacji, szeregów promieniotwórczych. Wyznaczył także okresy połowicznego zaniku niektórych izotopów promieniotwórczych w szeregu uranowo-aktynowym i izotopów toru [4].

Po rocznym pobycie w Manchesterze, w roku 1911, Fajansowie zdecydowali się wyjechać do Karlsruhe. W tej decyzji pomógł im fakt, iż Georg Bredig, promotor rozprawy doktorskiej K. Fajansa, został profesorem na tamtejszej Politechnice i zaproponował Fajansowi stanowisko starszego asystenta. Właśnie w Karlsruhe Kazimierz Fajans dokonał swego największego odkrycia: niezależnie od Soddy'ego, odkrył prawo przesunięć promieniotwórczych, które znane jest do dziś jako prawo przesunięć Soddy'ego-Fajansa. Owe badania opisane zostały w dwóch artykułach napisanych po niemiecku [7,8], jeden z nich w wersji anglojęzycznej ukazał się w „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" [9].

W Karlsruhe K. Fajans dość szybko awansował na stanowisko docenta i już w roku 1912, wraz ze swoim doktorantem, Osvaldem H. Göhringiem, odkrył pierwiastek o liczbie atomowej 91, który nazwał „*brevium*". Pierwiastkowi temu nadano później nazwę „*protaktyn*" i pod tą nazwą znamy go również dzisiaj. Oprócz tego, badając adsorpcję jonów pierwiastków promieniotwórczych sformułował, niezależnie od Friedricha Panetha, ogólne reguły strącania substancji z roztworów, które – uogólnione przez Otto Hahna – znane jest dzisiaj jako prawo Fajansa-Panetha-Hahna [2].

Okres „monachijski"

Zatem wszystko w Jego życiu – praca naukowa i życie rodzinne układały się znakomicie, ale po wybuchu I wojny światowej zaczęły się problemy. W 1915 roku, Fajansowi, jako obywatelowi Rosji, odebrano prawo wykładania na Politechnice w Karlsruhe, wobec czego, w roku 1917, przeniósł się na Uniwersytet Ludwika i Maksymiliana w Monachium, gdzie objął Katedrę Chemii Fizycznej i gdzie w roku 1932 został szefem Instytutu Chemii Fizycznej, powstałego dzięki funduszom pochodzącym z Fundacji Rockefellera [4].

„Monachijski" okres życia Fajansa również obfitował w ciekawe i wiekopomne odkrycia. Oprócz badań nad promieniotwórczością, Kazimierz Fajans zajmował się badaniem struktury cząsteczek i kryształów. W 1919 wyprowadził wzór na energię sieci krystalicznej i ustalił zależności między energią sieci i rozmaitymi wielkościami termodynamicznymi. Opracował również, wspomnianą we wstępie, metodę oceny charakteru jonowo-kowalencyjnego wiązania chemicznego, ten zbiór reguł znany jest obecnie pod nazwą reguł Fajansa [4].

Druga połowa lat trzydziestych w Niemczech... Dla każdego, kto choć trochę orientuje się w historii, jasnym jest, iż w III Rzeszy rozpoczął się proces powolnego zabijania wolnej myśli naukowej, końca swobodnej fantazji artystów. Ponura, brutalna i bezmyślna siła zdobyła władzę, rozpoczynając etniczną czystkę. W 1935 roku nasz bohater, jako Polak o żydowskich korzeniach, musiał uciekać z Niemiec. Bezmyślność wspomnianej siły była tak duża, że władze uniwersyteckie pozbawiły go stanowiska profesorskiego.

Teoria kwantykułowa

W tym samym mniej więcej czasie, na Politechnice Lwowskiej, po śmierci Stanisława Tołłoczki zwolniło się stanowisko kierownika katedry chemii nieorganicznej. W naturalny sposób pozycja ta została zaproponowana właśnie Kazimierzowi Fajansowi. Ale niestety, histeria antysemicka zaczynała opanowywać powoli całą Europę i w atmosferze tamtych lat, ze względu na żydowskie korzenie, nie doszło do objęcia rzeczonej katedry przez K. Fajansa także na polskim uniwersytecie.

Stany Zjednoczone Ameryki przyjmowały w tym czasie wszystkich naukowców masowo opuszczających Europę i każdy z tych bardziej znaczących znalazł swoje miejsce w „kraju wszelkich możliwości". Dla Kazimierza Fajansa takim miejscem stała się miejscowość Ann Arbor, w której znajdował się (i znajduje po dziś dzień) kampus *University of Michigan*, gdzie znalazł miejsce do pracy naukowej i pracował do końca swojego życia. Prowadził tam bada-

eprasa.pl 7b4bb077d3

nia reakcji jądrowych przy użyciu cyklotronu, które doprowadziły do odkrycia nowych izotopów ołowiu i renu [3].

W latach czterdziestych Fajans porzucił monachijski wątek swoich badań i zajął się rozważaniami na temat budowy cząsteczek. Pracował nad tym zagadnieniem ze swoim doktorantem, Theodorem Berlinem. W roku 1943 na zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego Kazimierz Fajans po raz pierwszy przedstawił teorię kwantykuł. Kwantykułami nazwał (jak pisał Józef Hurwic): „*wyróżnione w cząsteczkach grupy elektronów, o pewnej wewnętrznej spójni. Według teorii Fajansa cząsteczka stanowi zespół kwantykuł i zrębów atomowych (w szczególnym przypadku gołych jąder) działających na siebie siłami elektrostatycznymi i polaryzujących się wzajemnie*" [8].

Kwantykułowa teoria wiązań, w odróżnieniu od innych prac Fajansa, nie zyskała uznania środowiska naukowego. Szkoda, bo według profesora Józefa Hurwica, „*kwantykułowa teoria wiązania chemicznego, o ograniczonych wprawdzie możliwościach przewidywania, jest poprawna i wewnętrznie spójna*" [3]. Ten sam profesor Hurwic stwierdził jednak, że kwantykułowa teoria Fajansa powstała 20 lat za późno, bowiem: „*Gdyby powstała przed mechaniką kwantową, weszłaby chyba do wszystkich podręczników chemii i byłaby do dziś, obok chemii kwantowej, powszechnie nauczana...*" Jednak teoria kwantykuł była niezmiernie ważna dla Kazimierza Fajansa, który ostatnie 30 lat swego życia poświęcił właśnie rozwijaniu tejże teorii. Zmarł 18 maja 1975 roku w szpitalu uniwersyteckim w Ann Arbor. Dziewięciu dni zabrakło Mu do ukończenia 88 roku życia [3].

Kazimierz Fajans nominowany był do Nagrody Nobla trzykrotnie. Pierwszy raz, w roku 1924 nominowano Go do nagrody zarówno z chemii, jak i z fizyki. W przededniu ogłoszenia decyzji Akademii dzienniki szwedzkie napisały, że laureatem zostanie Fajans. Wówczas Komitet Noblowski zakomunikował, że w tym roku nie przyznano nagrody nikomu ani z fizyki, ani z chemii. Akademia chciała w ten sposób ukarać prasę za niedyskrecję [9]. Kazimierza Fajansa nominowano jeszcze dwa razy, w roku 1928 i w 1932, Nagrody Nobla jednak nie dostał [10].

Kazimierz Fajans odwiedził Polskę kilkukrotnie w okresie powojennym, ale te wizyty miały charakter bardzo prywatny i nie były związane z prowadzoną przez niego działalnością naukową.

To krótkie opracowanie pokazuje, w jaki sposób tragiczne wydarzenia historyczne okresu międzywojennego wpłynęły na losy jednego z największych polskich chemików, który swoją karierę naukową rozpoczynał „u progu niepodległej Polski".

Dr hab. Jarosław Lewkowski, prof. UŁ
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

Literatura:

[1] R. Hassa, Fajans i chwila…, *Chemia w Szkole*, **2017**, *62(5)*, 16-18.
[2] J. Hurwic, Badania Kazimierza Fajansa w dziedzinie promieniotwórczości i izotopii, *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki*, **1985**, *30*, 215-246.
[3] J. Hurwic, Sylwetka naukowa Kazimierza Fajansa, *Prace Komisji Historii Nauki Polskiej Akademii Umiejętności* **2000**, *2*, 21-29.
[4] https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Fajans-Kazimierz;3899630.html – *dostęp dnia 30.09.2018*
[5] W. Kozłowski, Opowieść o Kazimierzu Fajansie podczas Panelu Dyskusyjnego „Polscy chemicy u progu niepodległości", Wydział Chemii UŁ, Łódź, 19.04.2018.
[6] G. Bredig, K. Fajans, Zur Stereochemie der Katalyse, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1908**, *41(1)*, 752-763.
[7] K. Fajans : Über eine Beziehung zwischen der Art einer radioaktiven Umwandlung und dem elektrochemischen Verhalten der betreffenden Radioelemente, *Physikalische Zeitschrift*, 1913, 14, 131—136.
[8] Fajans, K. Die Stellung der Radioelemente im periodischen System. *Physikalische Zeitschrift* **1913**, *14*, 136-142.
[9] K. Fajans, Radioactive transformations and the periodic system of the elements. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1913**, *46*, 422-439.
[10] http://wyborcza.pl/56,75400,14724537,jak-nobel-umknal-polakowi,,11.html?disableRedirects=true – *dostęp dnia 30.09.2018*

Prenumerata 2019

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

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

Cena prenumeraty w 2019 roku

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

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

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

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

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

eprasa.pl 7b4bb077d3

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Każdy może eksperymentować!

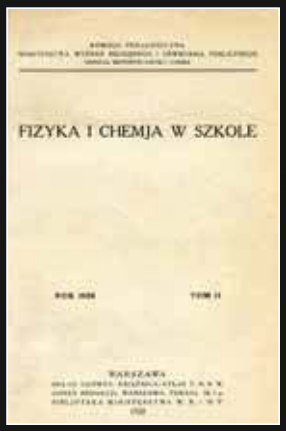
Dowiedz się:

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

Formularz zamówienia na: www.aspress.com.pl/specjalne/

eprasa.pl 7b4bb077d3

Prenumerata 2019



Nasze czasopismo ukazywało się:

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

4 lata – gdy odkryto neutron

9 lat – gdy wyprodukowano nylon

25 lat – gdy odkryto DNA

27 lat – gdy uzyskano diament z grafitu

60 lat – gdy odkryto kuchnię molekularną

67 lat – gdy odkryto reakcje uzgodnione

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

76 lat – gdy wyprodukowano grafen

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

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

eprasa.pl 7b4bb077d3