

Fosfor
– alchemiczne światło

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 2
marzec/kwiecień 2019
339 (LXV) indeks 354562
CENA 25,00 zł
(w tym 5% VAT)



$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23}$$

Liczba Avogadra i inne wielkie liczby

**Próbny arkusz maturalny
– poziom rozszerzony**

**Czujniki optyczne
– narzędzie analityczne**



**Zadania laboratoryjne
z 50. Międzynarodowej
Olimpiady Chemicznej**



Chemia serów



ISSN 0411-8634

0 3

9 770411 863907

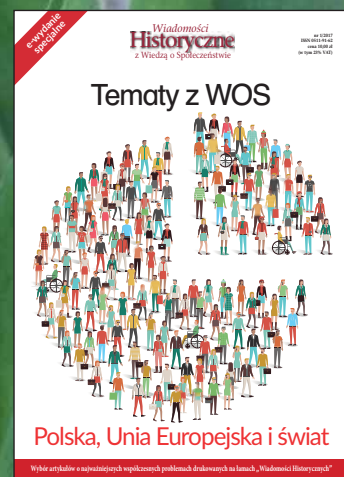
Wydania specjalne

(wersje elektroniczne – pliki PDF)

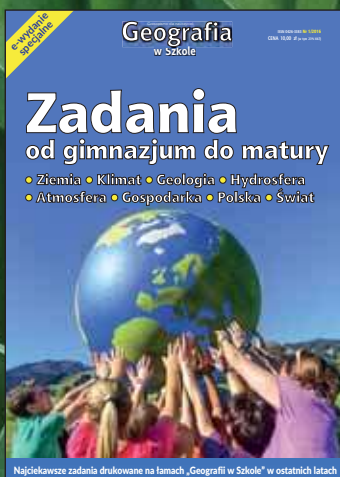
2018



2017



2016





Szanowni Państwo

Przełom semestrów zimowego i letniego sprzyja ocenie umiejętności naszych podopiecznych, tak w szkołach, jak i w uczelniach wyższych. Z tej okazji chciałbym podzielić się z Czytelnikami niektórymi moimi wrażeniami, jakie stały się moim udziałem w ciągu ostatnich lat, a zatem nie są to chwilowe, przypadkowe impresje.

Od kilku lat obserwowałem zagadkowe trudności studentów w konstruowaniu i interpretowaniu diagramów Frosta, z których potencjał standardowy pary redoks odczytuje się jako tangens kąta nachylenia odcinka łączącego na wykresie punkty odpowiadające utlenionej i zredukowanej formie. Ostatnio udało mi się tę tajemnicę rozwiązać – źródłem problemów okazało się egzotyczne dla części studentów pojęcie... tangensa. Powinienem być to odgadnąć już wiele lat temu, gdy zorientowałem się, że bliżej nieznanne jest ściśle z tym związane pojęcie pochodnej funkcji.

W moich szkolnych czasach podstawowe funkcje trygonometryczne i badanie przebiegu funkcji to był elementarz. Na tym nie koniec – również postawienie problemu równowag kwasowo-zasadowych jako zagadnienia układu n równań z n niewiadomymi okazało się wręcz jego zaciemnieniem, zamiast uogólnieniem pozwalającym na rozwiązanie niemal każdego problemu z tej dziedziny. Okazało się, że lepiej (?) po prostu zapamiętać wzór na pH roztworu kwasu octowego, o ile nie zastosuje się go przypadkiem do buforu octanowego (szansa trafienia we właściwy wzór to niemało, bo 50%).

Nie piszę jednak o tym, aby ironizować, lecz aby pokazać, jaki jest dziś stan nauczania matematyki, a więc także przedmiotów ścisłych, do których chemia z pewnością należy. Nie będę także komentował niedawnej propozycji zawieszenia obowiązkowego egzaminu maturalnego z matematyki, bo wystarczająco wiele już na ten temat powiedziano (warto jednak przypomnieć jedno niezwykle celne słowo – *niedowierzanie*, z jakim dyrektorzy instytutów naukowych przyjęli ten nowy/stary pomysł...).

Jeśli brak szacunku dla ścisłego i logicznego myślenia nie zostanie zatrzymany na poziomie szkolnym, nastąpi regres chemii (i nie tylko) w kierunku alchemii, z tym, że alchemia była naturalnym dzieckiem swoich czasów, przejawem ówczesnego postępu, a nie regresu. Pozwolę sobie na koniec zacytować fragment zdania z niezwykle artykułu p. dr. Mariusza Łukaszeńskiego i p. dr. Iwony Paleskiej z bieżącego numeru: „Elementarne wykształcenie matematyczno-przyrodnicze [...] jest [...] wysoce pożądane, zarówno w wymiarze jednostkowym, jak i ogólnoludzkim”.

Życzę Państwu przyjemnej lektury.

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

6 Liczba Avogadra, mol moli i inne wielkie liczby

• Mariusz Łukaszeński, Iwona Paleska

Przedstawiamy wybrane propozycje, dzięki którym w sposób przyjazny i skuteczny można by uzmysłowić sobie wielkości liczbowe: niezwykle ogromne, tak jak liczba Avogadra tj. ok. $6,02 \cdot 10^{23}$ (uwaga: zgodnie z najnowszą definicją mola, wartość ta jest równa dokładnie $6,02214076 \cdot 10^{23}$ lub bardzo małe, tak jak masa odpowiadająca jednostce masy atomowej, tj. ok. $1,66 \cdot 10^{-24}$ g.

41 Czujniki optyczne jako narzędzia analityczne do wykrywania i oznaczania jonów

• Natalia Łukasik, Piotr Barczak

Prawidłowe funkcjonowanie organizmu ludzkiego w dużej mierze opiera się na odpowiedniej równowadze jonowej. Jak wykryć i oznaczyć te jony?



43 Chemia serów • Joanna Kurek

Na świecie istnieje kilka tysięcy gatunków serów, szacuje się, że jest ich około 4000. W naszym kraju wytwarzanych jest około 90 gatunków serów. Co sprawia, że z mleka krowiego, owczego i koziego można otrzymać tak wiele różnorodnych gatunków sera.

Metodyka i praktyka szkolna

13 Fosfor – alchemiczne światło

• Marek Ples

Alchemicy raczej nie stosowali nic, co moglibyśmy dzisiaj nazwać metodą naukową. Przysiąc trzeba jednak, że prace niektórych z nich były bardzo systematyczne i przyniosły wymierne skutki. W każdym razie na gruncie przygotowanym przez alchemię mogła powstać później nauka w prawdziwym tego słowa znaczeniu, m.in. chemia.



18 Próbny arkusz maturalny – poziom rozszerzony

• Jadwiga Stachowicz, Urszula Głuszcz, Jadwiga Berecka

Przygotowany arkusz maturalny zawiera zadania zróżnicowane pod względem poziomu trudności. W prezentowanym arkuszu dominują zadania otwarte, które wymagają analitycznego myślenia, projektowania doświadczeń i analizy wyników przedstawionych na wykresach.

Olimpiady i konkursy

28 50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna. Zadania laboratoryjne.

• Marek Orlik, Janusz Stępiński

CHASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

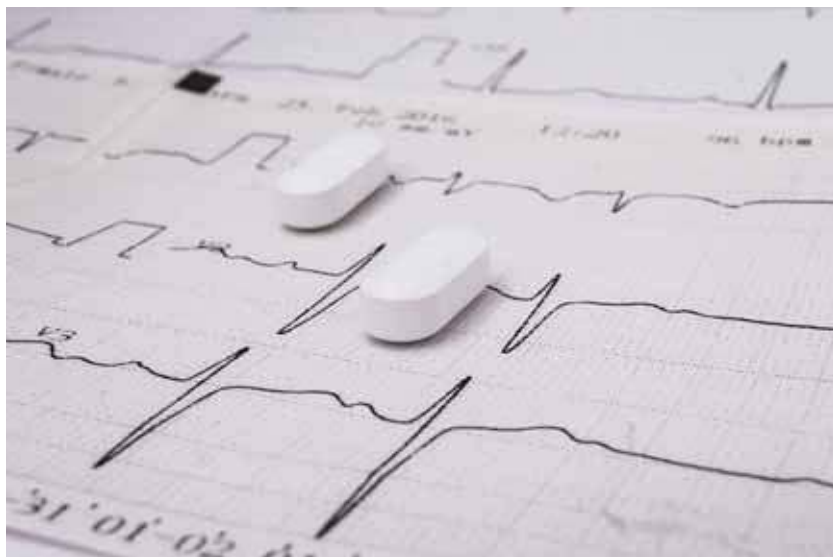
Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł
(w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce
i w spisie treści: Fotolia

Lepszy od statyn?

Jednym z głównych czynników ryzyka, wywołujących niedokrwienne udary mózgu i zawały serca jest podwyższony poziom cholesterolu, a dokładniej – jego frakcji (lipoprotein) niskiej gęstości (LDL) oraz obniżony poziom frakcji cholesterolowej wysokiej gęstości (HDL). Niekorzystny jest także zbyt wysoki poziom trójglicerydów. Stężenia poszczególnych frakcji ujawnia badanie krwi, prowadzące do sporządzenia lipidogramu. Kilkadziesiąt lat temu stężenie trójglicerydów obniżano, a stężenie frakcji HDL podwyższano, stosując leki z grupy fibratów. Od lat 80-tych wprowadzano na rynek kolejne leki nowej generacji – statyny, które uznano za przełom w leczeniu hiperlipidemii i obecnie zażywają je miliony ludzi na całym świecie. Działanie statyn polega na blokowaniu enzymu odpowiedzialnego za syntezę cholesterolu w wątrobie. Obecnie najpopularniejsze leki tej grupy to atorwastatyna i rosuvastatyna. Cieniem na ich terapeutycznym działaniu kładą się możliwe działania uboczne, polegające na uszkodzeniu wątroby lub nerek, układu nerwowego, a także, szczególnie w połączeniu z niektórymi innymi lekami, wywoływaniu rhabdomyolizy – rozpadu tkanki mięśni poprzecznie prążkowanej, co w konsekwencji może także doprowadzać do uszkodzenia nerek. Na szczęście tak dramatyczne skutki uboczne dotyczą



względnie niewielkiej grupy osób, zażywających ponadto wysokie dawki statyn. Tym niemniej trwają poszukiwania innego, bezpieczniejszego leku. Przełom stycznia i lutego bieżącego roku przyniósł optymistyczne informacje o badanej od kilku lat substancji, która może skutecznie zastąpić statyny, będąc od nich zarazem znacznie mniej toksyczną. Co więcej, wydaje się, iż może ona pomóc osobom, u których leczenie statynami nie daje satysfakcjonujących wyników. Tą nową substancją jest **kwas bempediowy** (ang. *bempedoic acid*) $C_{19}H_{36}O_5$ [1-5]. Jego działanie polega również na blokowaniu odpowiedniego enzymu, którym jest liaza ATP-cytrynianowa. Jak każdy

lek, kwas bempediowy także wykazuje działania uboczne, ale tym razem są one ograniczone do wątroby, może także wystąpić skaza (dna) mocznicowa, ale nie ma typowego dla statyn ryzyka rozpadu mięśni. Możliwe jest też łączne podawanie statyny i kwasu bempediowego, aby osiągnąć pożądaną efekt terapeutyczny. Najnowsza oryginalna praca na ten temat ukazała się w *The New England Journal of Medicine* [5]. Pozostaje poczekać na zakończenie badań klinicznych.

- [1] <https://www.bbc.com/news/health-37316623>
- [2] <https://www.bbc.com/news/health-47543985>
- [3] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29609755>
- [4] <https://whatnext.pl/obiecujace-badania-dotyczace-nowego-leku-na-cholesterol/>
- [5] <https://www.nejm.org/doi/10.1056/NEJMoa1803917>

Cofanie zegara: węgiel z dwutlenku węgla

Rosnące stężenie dwutlenku węgla jako gazu cieplarnianego rodzi konieczność nie tylko ograniczenia jego emisji do atmosfery, ale także ekonomicznego go z niej usuwania. Najprostszy sposób polega na sprężaniu wychwyconego CO_2 i rozpuszczaniu go w cieczy, którą wstrzykuje się pod ziemię. Któż jednak zagwarantuje, że tak tworzone złoża CO_2 kiedyś się nie uwolnią? Ostatnio w prestiżowym czasopiśmie „*Nature Communications*” opisano bardziej wyrafinowany sposób postępowania, sprowadzający się do ekonomicznego przetwarzania dwutlenku węgla w węgiel, bez konieczności stosowania wysokich temperatur. Oczywiście każdy chemik pomyśli

o zastosowaniu w takiej sytuacji odpowiedniego katalizatora. Istota nowego wynalazku polega na zastosowaniu odpowiedniego elektrokatalizatora, dzięki któremu możliwa jest na nim elektrochemiczna redukcja CO_2 do węgla w temperaturze pokojowej. Elektrokatalizator jest w tym przypadku ciekłym stopem metali – eutektyczną mieszaniną galu, indu i cyny, zawierającą nanocząstki ceru, tworzące katalitycznie działającą warstwę tlenku ceru na granicy faz: ciekły metal/elektrolit z rozpuszczonym CO_2 . Wytworzony w ten sposób węgiel ma postać płatków, które dzięki swej strukturze nie przywierają do powierzchni elektrokatalizatora i nie blokują w ten sposób

jego działania. Jako ciało stałe płatki te mogą być składowane bez ryzyka powolnego uwolnienia się do atmosfery. Co więcej, mogą być one także wykorzystywane do produkcji superkondensatorów, czyli kondensatorów o niezwykle dużej pojemności, sięgającej nawet kilku tysięcy faradów.

- [1] <https://www.nature.com/articles/s41467-019-08824-8>



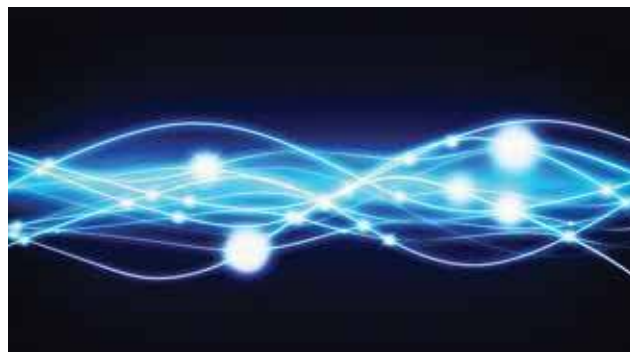
Bliska rewolucja w technologii nadprzewodników?

Jak wiadomo, nadprzewodnictwo oznacza uzyskanie przez substancję (pierwiastek lub związek chemiczny) praktycznie zerowego oporu elektrycznego, co pozwala na przesyłanie energii bez strat cieplnych. Poważnym problemem jest jednak konieczność utrzymywania takiego materiału w stosunkowo niskiej temperaturze, która np. w przypadku rtęci wynosi co najwyżej 4 K, dla ceramicznych materiałów nadprzewodzących najwyższa temperatura krytyczna – ok. 140 K, a dla „najcieplejszego”, opartego na siarkowodorze, nadprzewodnika sięga ok. 190 K. Dla niektórych substancji przejście, tak jak dla wspomnianego wyżej siarkowodoru, do stanu nadprzewodzącego wymaga także zastosowania wysokich ciśnień i wtedy nawet siarka, najbardziej typowy niemetale, ulega metalizacji i po ochłodzeniu uzyskuje właściwości nadprzewodzące. Jest oczywiste, że otrzymanie nadprzewodnika w temperaturze pokojowej byłoby wynalazkiem rewolucyjnym, ale dotychczasowe próby wytworzenia takiego materiału, trwałego i w makroskopowej skali, kończyły się niepowodzeniem. Istnieją przesłanki, że badania powinny objąć wodorki lantanu, tzn. produkty pochtaniania wodoru przez metaliczny lantan, o różnej stechiometrii (bertolidy), ale także pod wysokim ciśnieniem. Inną, ciekawą i bardzo oryginalną propozycją jest opublikowane 21 lutego br. przez Urząd Patentowy USA zgłoszenie patentowe Marynarki Wojennej, autorstwa Salvatora Cezara Paisa. Według tego pomysłu nadprzewodnik o temperaturze pokojowej można

zbudować z przewodu o rdzeniu z izolatora, pokrytego tytanem ołowiu i cyrkonu osadzonym cienką warstwą z próżni, o grubości odpowiadającej londonowskiej głębokości wnikania (oznacza to miarę wnikania pola magnetycznego w nadprzewodnik). Wokół tego układu owinięta jest helikalnie cewka elektromagnetyczna. Kiedy na cewkę podany zostanie impuls prądowy, w układzie wzbudzą się nieliniowe drgania, które powinny doprowadzić do uzyskania właściwości nadprzewodzących. Zgłoszenie patentowe nie zawiera żadnych szczegółowych danych, ale miejmy nadzieję, że ten pomysł sprawdzi się w praktyce.

[1] <https://zmiany.naziami.pl/wiadomosc/nadprzewodniki-w-temperaturze-pokojoyej-zmienia-swiat>

[2] https://www.eurekalert.org/pub_releases/2019-02/t-nff022219.php



Najzimniejszy gaz

Jaki gaz jest najzimniejszy? Składa się on z cząsteczek potasowo-rubidowych (KRb), schłodzonych do... 50 nanokelwinów! Oczywiście to już prawie zero kelwinów, a więc obiekty znajdują się na najniższym możliwym poziomie energetycznym i są określane jako „ultrazimne atomy/cząsteczki”. Substancja taka, której właściwości opisują prawa mechaniki kwantowej, jest określana jako zdegenerowany gaz Fermiego. W takim stanie można uzyskać pełną kontro-

lę nad cząstkami tego gazu, których dynamika jest bardziej złożona niż pojedynczych atomów – zawiera bowiem poziomy energetyczne rotacji jako całości i drgań odległości międzyatomowych. Gaz ten jest dostatecznie zimny i gęsty, aby fale materii (de Broglie’a) jego cząsteczek były dłuższe od odległości między nimi, co powoduje ich nakrywanie prowadzące do stworzenia materii o szczególnej charakterystyce, odpowiadającej sytuacji określanej jako degeneracja kwantowa. Jest to pierwszy tak trwały ultrazimny gaz, w którym silne odpychanie między fermionowymi składnikami układu (K^+Rb^+) utrudnia oddziaływania chemiczne, stabilizując w ten sposób powstałą fazę. Z drugiej strony polaryzacja cząsteczek pozwala na kontrolę ich stanu przez pole elektryczne. Ewentualne praktyczne zastosowania obejmują opracowanie nowych rodzajów procesów chemicznych, nowych metod obliczeń kwantowych oraz powstanie nowych precyzyjnych systemów pomiarowych, takich jak zegary molekularne.

[1] <https://kopalniawiedzy.pl/gaz-potasowo-rubidowy-ultrazimny-zjawiska-quantowe,29635>

[2] https://www.eurekalert.org/pub_releases/2019-02/nios-jrm022119.php



Co robimy z mleka

W 2017 r. w krajach Unii Europejskiej przetworzono 156,9 mln ton mleka pełnego. Z tego 37% wykorzystano do produkcji sera, 29% do produkcji masła, kolejne 12% do produkcji śmietany i 11% do produkcji mleka spożywczego. Największym producentem sera są Niemcy 2,2 mln. ton, drugie miejsce zajmuje Francja 1,9 mln ton. Z kolei Wielka Brytania produkuje najwięcej w EU mleka spożywczego – 6,9 mln. ton.

Więcej o serach piszemy na kol. 43

Oprac. Marek Orlik, Fot. Fotolia

Liczba Avogadra, mol moli i inne wielkie liczby

Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

We wcześniejszych opracowaniach [1, 2, 3] opisaliśmy kilka przykładów i analogii, które - mamy nadzieję - pomogą uczniom wyobrazić sobie rozmiary obiektów mikroświata oraz pojęcie mola jako jednostki liczności materii. Kontynuując tę tematykę, chcielibyśmy przedstawić wybrane propozycje, dzięki którym w sposób przyjazny i skuteczny można by uzmysłowić sobie wielkości liczbowe: niezwykle ogromne, tak jak liczba Avogadra (Rys. 1), tj. ok. $6,02 \cdot 10^{23}$ (uwaga: zgodnie z najnowszą definicją mola, wartość ta jest równa dokładnie $6,02214076 \cdot 10^{23}$ [4]) lub bardzo małe, tak jak masa odpowiadająca jednostce masy atomowej, tj. ok. $1,66 \cdot 10^{-24}$ g [5]. Podobną problematykę na łamach „Chemii w Szkole” poruszył niedawno L. Ruchomski [6], którego interesujący artykuł posłużył nam jako jedno ze źródeł inspiracji oraz punkt wyjścia do dalszych rozważań.

Zastanówmy się, z czym moglibyśmy porównać tak wielką wartość liczbową, jaką stanowi liczba Avogadra? Jest to istotnie trudna do wyobrażenia liczba, wynosząca ponad pół kwadrylionu. W systemie nazewnictwa wielkich liczb według tzw. długiej skali, kwadrylion w matematycznym zapisie w systemie dziesiętnym oznacza 10 podniesione do potęgi 24, tj. jedynek z 24 zerami (uwaga na nazewnictwo według tzw. krótkiej skali, stosowanej zwykle w krajach anglosaskich, gdzie terminem kwadrylion określa się liczbę 10^{15} , tj. „nasz” biliard). Czy istotnie jesteśmy jednak w pełni świadomi tego, jaki jest to rząd wielkości, np. w porównaniu z rzędami wielkości spotykanymi w życiu codziennym, w otaczającej nas przyrodzie na Ziemi czy też w całym Wszechświecie?

Ogromny przedział wartości liczbowych

J. Orear [7] w swoim podręczniku do fizyki zauważa, że wielkości, z jakimi mamy do czynienia w fizyce i pokrewnych naukach przyrodniczych, w tym chemii, mieszczą się w ogromnym przedziale wartości liczbowych. Na przykład, zarówno masy ciał, działające między nimi siły, jak i odległości w świecie fizycznym mogą pokrywać zakres kilkudziesięciu rzędów wielkości. Siła przyciągania elektrostatycznego protonu i elektronu jest większa ok. 10^{39} razy od siły ich przyciągania grawitacyjnego, zaś siła odpychania elektrostatycznego dwóch elektronów – ponad 10^{42} razy większa.

Stosunek odległości od Ziemi do najdalszych kwazarów (rzędu 10^{10} lat świetlnych) do promienia jądra atomowego wyraża się liczbą rzędu 10 do potęgi 41. Gdy

odniesiemy tę samą astronomiczną odległość do długości Plancka (według niektórych teorii fizycznych najmniejszej długości mającej sens fizyczny, równej ok. $1,6 \cdot 10^{-35}$ m [8, 9]), otrzymujemy aż 10^{61} . Z kolei stosunek wieku Wszechświata (ok. 13,7-13,8 miliarda lat [10]) do wartości czasu Plancka (najmniejszej jednostki czasu mającej sens fizyczny, równej ok. $5,4 \cdot 10^{-44}$ s [9]) również wynosi prawie 10^{61} , zaś dla stosunku masy największych galaktyk (rzędu 10^{14} mas Słońca, tj. $2 \cdot 10^{44}$ kg) do masy elektronu ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) otrzymujemy liczbę ok. $2 \cdot 10$ do potęgi 74! Dla porównania, szacunkowa liczba nukleonów w obserwowanym przez nas Wszechświecie jest rzędu 10^{80} [10].

Inny interesujący przykład podaje H. von Dittfurth [11], omawiając cytochrom c, tj. hemoproteinę pełniącą funkcję transportera elektronów w łańcuchu oddechowym u roślin, zwierząt i licznych organizmów jednokomórkowych. Białko to u wielu złożonych organizmów składa się ze 104 aminokwasów, będąc wynikiem realizacji w przyrodzie jednego z możliwych sposobów ułożenia 20 podstawowych aminokwasów białkowych w łańcuch 104-członowy. Liczba wszystkich sposobów wynosi zatem 20^{104} , czyli ok. $2 \cdot 10^{135}$.

Powyższe rzędy wielkości to nadal jednak mało wobec liczb spotykanych w termodynamice statystycznej. Wystarczy jedynie wspomnieć, że dla izolowanego układu makroskopowego zawierającego mol drobin kilkuatomowych, z których każda ma liczbę stopni swobody rzędu 10 (translacyjne, rotacyjne, oscylacyjne i elektronowe stopnie swobody), liczba stopni swobody całego układu (A) jest rzędu 10^{24} . Sumaryczną liczbę stanów mikroskopowych (mikrostanów) tego układu, $\Omega(E)$ - przy założeniu, że energia układu (E) jest wystarczająco oddalona od jego najniższej energii (E_0) – można oszacować ze wzoru [12]:

$$\Omega(E) \approx \text{const} \cdot (E/E_0)^A$$

co oznacza, że powyższa ogromna liczba A występuje teraz jako wykładnik (!) potęgi wyrażenia większego od jedności.

Gdy w temperaturze 300 K układ taki pochłonie 1 foton światła widzialnego (o długości fali 500 nm), liczba jego mikrostanów zwiększy się o czynnik ok. $5 \cdot 10^{41}$ [12]. R. Penrose [13], dyskutując zagadnienie entropii Wszechświata, jako wymiar przestrzeni fazowej Wszechświata (związanej z jego wszystkimi możliwymi stanami) przytacza liczbę rzędu dziesięciu podniesionego do potęgi o wykładniku równym 10^{124} .

Do wyrażania tak wielkich wartości liczbowych wygodnie jest wykorzystywać właściwości funkcji logarytmicznej, której wartość - jako odwrotnej do funkcji wykładniczej - rośnie tym wolniej, im większy jest argument

tej funkcji [13]. Przykładem jest statystyczna definicja entropii, zaproponowana przez Boltzmann (Rys. 2) jako logarytmicznej miary liczby dostępnych mikrostanów układu, zgodnie ze wzorem [12]:

$$S = k \cdot \ln W$$

gdzie W określa prawdopodobieństwo termodynamiczne, czyli liczbę mikrostanów jako sposobów, poprzez które można zrealizować dany stan makroskopowy układu [14], zaś k jest stałą Boltzmann, równą ilorazowi stałej gazowej i liczby Avogadra.

Podobnie, z uwagi na wysokie na ogół wartości liczbowe stałych trwałości kompleksów (K_n oraz β_n), podaje się je zazwyczaj po zlogarytmowaniu jako $\log K_n$ oraz $\log \beta_n$ [14].

Inne ważne przypadki użycia funkcji logarytmicznej dotyczą wyrażania bardzo małych liczb, tj. gdy w notacji wykładniczej pojawiają się wykładniki ujemne o dużej wartości bezwzględnej. W szczególności, przypomnijmy spotykane w chemii wielkości typu pX , zdefiniowane jako ujemny logarytm dziesiętny z wielkości X [14]:

$$pX = -\log X$$

Są to np. pH , pOH , pK_w , pK_{s0} , pK_a i pK_b , oznaczające ujemne logarytmy dziesiętne z wartości liczbowych następujących wielkości: aktywności (lub w przybliżeniu – stężeń) jonów wodorowych, wodorotlenkowych, iloczynu jonowego wody, iloczynu rozpuszczalności, stałej dysocjacji kwasowej i stałej dysocjacji zasadowej (ogólnie: $pK = -\log K$, gdzie K jest stałą równowagi) [14]. Wartości tych stałych mogą osiągać bardzo małe wartości, jak np. $5 \cdot 10^{-54}$ dla iloczynu rozpuszczalności HgS w wodzie w temperaturze $25^\circ C$ [14].

Wynik liczbowy a jego sens fizyczny

Widzimy zatem, wobec jakiej niezwyklej rozpiętości wartości liczbowych stajemy przy okazji nawet pobieżnych rozważań dotyczących różnych aspektów naszej rzeczywistości. Stąd też w nauczaniu przedmiotów ścisłych bardzo duże znaczenie ma wypracowanie umiejętności wykonywania obliczeń pozwalających prawidłowo oszacować rząd wielkości, z jakimi mamy do czynienia przy analizie problemu fizycznego lub chemicznego. Co więcej, oprócz samej poprawności matematycznej otrzymanego wyniku liczbowego, ogromnie ważny jest jego fizyczny sens, z którego także należy umieć zdać sobie sprawę.

Na przykład, uzyskana w rozwiązaniu jakiegoś zadania prędkość rzędu 10^{10} m/s – jako większa od prędkości światła w próżni - od razu sygnalizuje nam błąd w rachunkach lub we wcześniejszym rozumowaniu fizycznym. Czy jednak, otrzymując jako wynik np. prędkość 10^9 km/rok lub stężenie substancji w roztworze rzędu 10^{-27} mol/dm³, jesteśmy od razu świadomi, z czym należałoby porównać te wartości i czy mają one w ogóle sens fizyczny, przynajmniej w odniesieniu do analizowanego zagadnienia lub warunków podanych w zadaniu? (Pierwsza z tych wartości jest całkowicie realna i bliska średniej prędkości Ziemi w jej ruchu orbitalnym wokół Słońca, natomiast druga



$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23}$$

Rys. 1. Portret Lorenza Romana Amedea Carla Avogadra (1776-1856) wraz z wartością liczby Avogadra zgodną z najnowszą definicją mola;
źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:Nombre_avogadro.png;



Rys. 2. Zdjęcie (2018 r.) grobu Ludwiga Boltzmann (1844-1906) na Cmentarzu Centralnym w Wiedniu (Wiener Zentralfriedhof), z wrytym na pomniku wzorem: $S = k \cdot \log W$.



Rys. 3. Ziarna ryżu ułożone na polach szachownicy zgodnie z postępowaniem geometrycznym.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie zasobów wodnych Ziemi jako wielokrotności jednolitych porcji H_2O .

odpowiadałaby zawartości w naczyniu o objętości 1 litra ilości substancji odpowiadającej mniej niż 1/1000 części drobiny, a więc w tym przypadku jest pozbawiona sensu fizycznego [14]).

Jak słusznie zauważył Orear [7], „naukowiec musi umieć wykonywać takie oszacowania rzędu wielkości na odwrocie koperty, bez użycia (...) kalkulatora”. Wprawdzie w edukacji szkolnej na lekcjach chemii i fizyki kształci się nie tylko przyszłych zawodowych chemików i fizyków lub wręcz badaczy, niemniej jednak tego typu podstawowy warsztat matematyczny należy uznać za niezbędny element intelektualnego zasobu współczesnego człowieka. Nie powinniśmy rezygnować z możliwości korzystania z potęgi własnego umysłu na rzecz uzależnienia się w życiu codziennym i pracy np. od umiejętności czysto mechanicznej obsługi urządzeń elektronicznych. Rozumienie tego, co dzieje się w naszym otoczeniu – m.in. zjawisk, które obserwujemy, informacji, które chłoniemy oraz produktów i technologii, których jesteśmy użytkownikami – wymaga właśnie posiadania choćby podstaw wiedzy z matematyki, fizyki i chemii [15].

Wciąż aktualne są słowa Oreara z drugiej połowy XX wieku, iż wiele decyzji, istotnych dla społeczeństw i całego świata, „podejmują nie uczeni ani nie technicy, lecz przywódcy rządów, którzy mają trudności ze zrozumieniem tego, co to są potęgi dziesięciu, a tym bardziej ze zrozumieniem samej nauki” [7]. Elementarne wykształcenie matematyczno-przyrodnicze, do jakiego z pewnością należy zaliczyć operowanie liczbami dużo większymi i dużo mniejszymi od jedności, jest zatem wysoce pożądane, zarówno w wymiarze jednostkowym, jak i ogólnoludzkim.

Warto tu wspomnieć, że w wydanej w 1940 r. w języku angielskim książce „Mathematics and the imagination” jej autorzy - Edward Kasner i James R. Newman - wprowadzili terminy „googol” i „googolplex” na oznaczenie następujących ogromnych liczb: 10^{100} oraz 10 do potęgi równej 10^{100} . Sam wyraz „googol”, wymyślony już w 1920 r. przez 9-letniego wówczas Milтона Sirota - siostrzeńca Kasnera, współcześnie posłużył jako źródło nazwy wyszukiwarki internetowej Google [16].

W podręczniku „Fizyka”, autorstwa Marty Skorko [17], znajdujemy bardzo interesujący przykład, wywodzący się z wartości objętości molowej (V_m) gazu w warunkach normalnych. Ponieważ dla gazu doskonałego $V_m = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$, czyli $2,24 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, to liczba cząstek takiego gazu w warunkach normalnych w naczyniu o objętości $V = 1 \text{ cm}^3$ wynosi w przybliżeniu:

$$N = N_A \cdot (V / V_m) = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (cząstek/mol)} \cdot [1 \text{ cm}^3 / 2,24 \cdot 10^4 \text{ (cm}^3/\text{mol)}] = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cząstek}$$

Jest to liczba wciąż ogromna, można ją jednak wyobrazić sobie lepiej w następujący, pośredni sposób. Autorka powyższego podręcznika przytacza oryginalne rozważania Crookes’a, który posłużył się myślowym eksperymentem, polegającym na napełnianiu gazem pustej ampułki o objętości 1 cm^3 w ten sposób, że ów gaz przenikałby przez hipotetyczny mikroskopijny otwór do wnętrza tej ampułki w stałym tempie 100 milionów cząstek na sekundę. Za-

uważmy, że liczba 100 milionów jest już znacznie łatwiejsza do wyobrażenia, np. jako liczba ludności jakiegoś kraju lub innego obszaru na Ziemi. Przykładowo, wg danych dla 2017 r. [18], tego samego rzędu jest liczba ludności Japonii (ok. 127,5 miliona) lub Egiptu (97,6 miliona). Dla założonego stałego tempa $v = 10^8$ cząstek/s, czas napełnienia ampułki o objętości 1 cm^3 wynosi:

$$t = N / v = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cząstek} / 10^8 \text{ (cząstek/s)} = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ s}$$

czyli ok. 8500 lat!

Jak „dotknąć” liczby?

Gdybyśmy zwiększyli tempo wnikania gazu do wartości 10 miliardów cząstek na sekundę, tj. liczby cząstek nieco większej niż wynosi cała ludność Ziemi, otrzymalibyśmy czas 100 razy krótszy, czyli ok. 85 lat, który da się porównać np. z długością życia człowieka. W ten sposób, dzięki myślowemu eksperymentowi, opartemu jednak na solidnych fizycznych i matematycznych podstawach, możliwe stało się zbudowanie swoistego pomostu między ogromną liczbą Avogadra a liczbami nieobcymi nam z codziennego życia i naszego otoczenia.

Aby bardziej bezpośrednio, choć nadal myślowo, „dotknąć” liczby $6,02 \cdot 10^{23}$, stosunkowo najłatwiej będzie nam wykorzystać wartości liczbowe mas ciał niebieskich. Opierając się na danych astronomicznych [19] nietrudno zauważyć, że wyrażona w kilogramach masa Ziemi wynosi prawie $6 \cdot 10^{24} \text{ kg}$, czyli dla takiej jednostki masy pojawia się wartość ok. 10 razy większa od liczby Avogadra. Możemy zatem sobie wyobrazić, że mając do dyspozycji 1 mol 10-kilogramowych obiektów otrzymalibyśmy ich zbiór o łącznej masie bardzo zbliżonej do masy naszej planety. Tak więc np. 1 mol dyni, o masie 10 kg każda, miałby w sumie masę Ziemi, podobnie jak np. 10 moli dyni 1-kilogramowych, itd.

Z kolei masa Słońca, wynosząca ponad 330 tysięcy razy więcej niż masa Ziemi, czyli prawie $2 \cdot 10^{30} \text{ kg}$ [19], dałaby się zsumować z 1 mola obiektów o masie równej około:

$$m = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg} / (6,02 \cdot 10^{23}) \approx 3,3 \cdot 10^6 \text{ kg} = 3300 \text{ ton}$$

Jest to masa tylko nieznacznie większa niż masa startowa potężnej rakiety Saturn V (prawie 3000 ton [19]), wynoszącej statki kosmiczne Apollo do lotów z Ziemi na Księżyc. A zatem, aby otrzymać masę tego samego rzędu co masa Słońca, potrzeba byłoby zgromadzić właśnie nieco ponad 1 mol (ponad 600 tryliardów!) gotowych do startu na Księżyc rakiet Saturn V.

A jaką masę miałyby pojedyncze obiekty, aby ich 1 mol miał masę porównywalną z masą całej galaktyki? Masy największych galaktyk szacowane są na ok. 10^{14} mas Słońca, tj. $2 \cdot 10^{44} \text{ kg}$, a nasza Galaktyka (Droga Mleczna) ma masę dochodzącą do ok. 10^{12} mas Słońca, tj. $2 \cdot 10^{42} \text{ kg}$ [19]. Stąd, 1 mol obiektów o łącznej masie naszej Galaktyki musiałby zawierać ciała, z których każde miałoby masę około:

$$m = 2 \cdot 10^{42} \text{ kg} / (6,02 \cdot 10^{23}) \approx 3,3 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

Masę tego rzędu mają planetoidy lub mniejsze księżyce planet Układu Słonecznego (np. niektóre księżyce Urana

lub Neptuna [20]). Warto wspomnieć, iż samo Słońce, emitując energię dzięki procesowi syntezy termojądrowej, traci z tego powodu w ciągu każdej sekundy ok. $4,2 \cdot 10^9$ kg (4,2 miliona ton) swej materii, co w ciągu ziemskiego roku oznacza dla niego ubytek „zaledwie” ok. $1,3 \cdot 10^{17}$ kg (ponadto wiatr słoneczny dodatkowo zubaża naszą gwiazdę o ok. 1,3-1,9 miliona ton materii na sekundę) [19].

Z kolei tzw. Supergromada Lokalna [21], obejmująca ok. 100 gromad i grup galaktyk, znajdujących się w obszarze przestrzeni Wszechświata o średnicy ok. 200 milionów lat świetlnych, w tym naszą Galaktykę, ma łączną masę rzędu 10^{15} mas Słońca, tj. ok. $2 \cdot 10^{45}$ kg. Biorąc pod uwagę, że masa Plutona - dawniej uznawanego za dziewiątą planetę Układu Słonecznego, a od 2006 r. zaliczanego do kategorii planet karłowatych [19] - wynosi ok. $1,3 \cdot 10^{22}$ kg [20], 1 mol takich ciał miałby masę ok. $7,8 \cdot 10^{45}$ kg, a zatem porównywalną z masą owej Supergromady Lokalnej. Tego samego rzędu łączną masę miałyby natomiast 2 mole takich obiektów, jak największy z księżyców Plutona – Charon (masa ok. $1,5 \cdot 10^{21}$ kg) [20].

Jest ciekawostką, że całkowita liczba gwiazd w obserwowalnym Wszechświecie jest szacowana na $2 \cdot 10^{22}$ [19], a przez niektórych badaczy na $3 \cdot 10^{23}$ [22], a więc jest właśnie rzędu 1 mola.

Z licznych materiałów dydaktycznych i popularyzatorskich (np. [6]) znane są opisy myślowych eksperymentów, polegających na wyobrażeniu liniowych rozmiarów makroskopowych obiektów złożonych z ogromnej liczby obiektów mikroświata. Na przykład, łatwo obliczyć, że wobec rozmiaru atomów rzędu 10^{-10} m, 1 mol takich obiektów ustawionych obok siebie w szeregu utworzyłby odcinek o długości ok. $6 \cdot 10^{13}$ m, tj. 60 miliardów kilometrów. Jest to odległość o cały rząd wielkości większa niż oddalenie Plutona od Słońca (między 4,4 i 7,4 miliarda km [19, 23]). Z kolei w porównaniu z odległością 1 roku świetlnego [6], tj. drogą jaką światło przebywa w próżni w ciągu roku, wynoszącą 9,5 biliona kilometrów, powyższy odcinek zbudowany z 1 mola atomów stanowi ułamek roku świetlnego wynoszący około [6]:

$$6 \cdot 10^{13} \text{ m} / (9,5 \cdot 10^{15} \text{ m}) \approx 0,0063 \approx 1/160$$

Proste przeliczenie rzędów wielkości pozwala oszacować, że na odcinku 1 m mogłoby się zmieścić wzdłuż pojedynczej linii ok. 10 miliardów atomów, czyli więcej niż liczba ludzi zamieszkujących całą Ziemię. Na odcinku 1 centymetra mielibyśmy zaś ok. 100 milionów tych atomów, czyli liczbę porównaną już wcześniej do liczby mieszkańców Japonii [18].

Ile miejsca i przestrzeni zajmuje mol?

Ktoś uważnie śledzący te rozważania mógłby w pierwszej chwili poczuć się zdezorientowany faktem, że skoro 1 mol atomów potrzebuje odcinka o długości aż 60 miliardów kilometrów, to dlaczego liczby atomów czy cząsteczek rzędu moli spotykamy na co dzień w porcjach substancji (makroskopowych próbkach cieczy, ciał stałych) o typowych rozmiarach rzędu centymetrów. Masy molowe

występujących naturalnie pierwiastków i wielu prostych związków chemicznych mieszczą się najczęściej w granicach 10-200 g/mol [24]. Zatem już ok. 56 g żelaza zawiera 1 mol atomów Fe, podobnie jak ok. 18 gramów ciekłej wody w warunkach normalnych zawiera 1 mol cząsteczek H_2O . Odpowiada to żelaznej kostce w postaci sześcianu o boku ok. 1,9 cm lub kropli wody o średnicy ok. 3,3 cm.

Nietrudno zauważyć, że wyjaśnienie powyższego faktu kryje się w trójwymiarowości naszej przestrzeni. W zbiorze 1 mola drobin obiekty te nie muszą być ułożone linowo, ale mogą zajmować przestrzeń 3-wymiarową, czyli jakąś porcję objętości. Na jeden atom przypada w przybliżeniu objętość rzędu:

$$V_{\text{at}} = (10^{-10} \text{ m})^3 = 10^{-30} \text{ m}^3 = 10^{-30} \cdot 10^6 \text{ cm}^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Zatem 1 mol atomów zajmować będzie objętość około:

$$V = n \cdot N_A \cdot V_{\text{at}} = 1 \text{ mol} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (\text{atomów/mol}) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom} = 0,6 \text{ cm}^3$$

co odpowiada sześcianowi o krawędzi równej około 8,4 mm.

Pamiętajmy, iż powyższe oszacowania są oczywiście uproszczone i nie uwzględniają zróżnicowania promieni atomów różnych pierwiastków ani rzeczywistego sposobu rozmieszczenia atomów w przestrzeni dla konkretnych struktur krystalicznych ciał stałych. Niemniej jednak, otrzymaliśmy rząd wielkości objętości molowej porównywalny z doświadczeniem, np. z wartościami ok. $5,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dla węgla w postaci grafitu i $3,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dla diamentu [24].

Warto w tym miejscu rozważyć jeszcze liczbę atomów wypełniających określoną płaszczyznę, czyli ich gęstość powierzchniową. Oszacujmy najpierw, w podobny jak wyżej sposób, powierzchnię przypadającą na 1 atom:

$$S_{\text{at}} = (10^{-10} \text{ m})^2 = 10^{-20} \text{ m}^2 = 10^{-20} \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 10^{-16} \text{ cm}^2$$

wobec czego na płaskiej powierzchni 1 cm^2 zmieści się w przybliżeniu:

$$N = S / S_{\text{at}} = 1 \text{ cm}^2 / 10^{-16} \text{ cm}^2 = 10^{16} \text{ atomów.}$$

Jest to już ogromna liczba, zaś pojedyncza 2-wymiarowa warstwa zawierająca 1 mol atomów wypełniałby powierzchnię:

$$S = n \cdot N_A \cdot S_{\text{at}} = 1 \text{ mol} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (\text{atomów/mol}) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{atom} = 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 = 6000 \text{ m}^2$$

czyli ok. 0,6 hektara, tj. kwadrat o boku ok. 78 m. Z eksperymentalnych danych fizykochemicznych dla złota [19, 24] otrzymujemy gęstość powierzchniową zbliżoną do oszacowanej powyżej, wynoszącą ok. $1,2 \cdot 10^{15}$ atomów tego pierwiastka na 1 cm^2 . Zatem 1 mol atomów złota w postaci monowarstwy zajmowałby powierzchnię ok. 5 hektarów, czyli kwadrat o boku ok. 224 m.

Spójrzmy teraz raz jeszcze na powyższy ciąg liczb: odcinek o długości rzędu kilkudziesięciu miliardów kilometrów, pole o powierzchni rzędu kilku tysięcy metrów kwadratowych oraz kostka o objętości rzędu dziesiątych części centymetra sześciennej. W każdym z tych przypadków mamy do czynienia z 1 molem atomów, czyli liczbą obiektów rów-

na około $6,02 \cdot 10^{23}$. Zwróćmy uwagę, że przy przechodzeniu od struktury 1-wymiarowej (odcinek), przez 2-wymiarową (powierzchnia), do 3-wymiarowej (obiekt objętościowy) następuje gwałtowny spadek rzędu wielkości charakteryzującego rozmiar owego wycinka przestrzeni zajmowanego przez 1 mol atomów. Te ogromne zmiany wartości liczbowych wynikają z faktu, że długość rzędu średnicy atomu podnosiliśmy kolejno do potęgi 1, 2 oraz 3.

Co jest godne podkreślenia, nie jest przy tym istotna sama potęgowana wartość, wyrażona jako 10^{-10} m, gdyż moglibyśmy wyrazić rozmiary liniowe atomu jako równe 1 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), otrzymując potem jednostkową powierzchnię 1 Å^2 oraz jednostkową objętość 1 Å^3 . Rzecz w tym, że ilość obiektów (N) o określonej wielkości, wypełniających dany element długości, powierzchni czy objętości, rośnie jak wykładnicza funkcja wymiaru przestrzeni (n):

$$N = a^n / x_{\text{at}}^n = (a / x_{\text{at}})^n$$

gdzie a reprezentuje rozmiar wycinka przestrzeni, zaś x_{at} – rozmiar samego obiektu, np. atomu (wówczas $x_{\text{at}} = 10^{-10} \text{ m}$). Przekształcając powyższe wyrażenie, otrzymujemy następującą zależność:

$$a = (N)^{1/n} \cdot x_{\text{at}}$$

k która pozwala oszacować długość odcinka, boku kwadratu lub krawędzi sześcianu, zawierających np. 1 mol atomów, wypełniających każdą z tych porcji przestrzeni 1, 2 lub 3-wymiarowej. Możemy zatem sprawdzić wyniki wcześniejszych rozważań, podstawiając jako N liczbę Avogadra oraz jako x_{at} liczbę rzędu 10^{-10} m :

$$a = (N)^{1/n} \cdot x_{\text{at}} = (6,02 \cdot 10^{23})^{1/n} \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

stąd zaś dla $n=1, 2$ i 3 otrzymujemy kolejno wartości a równe w przybliżeniu: $6 \cdot 10^{13} \text{ m}$, 76 m oraz $8,4 \text{ mm}$. Odpowiadają one oszacowanym wcześniej wartościom długości odcinka ok. 60 miliardów kilometrów, boku kwadratu o polu ok. 6000 m^2 oraz krawędzi sześcianu o objętości $0,6 \text{ cm}^3$.

Liczba Avogadra na różne sposoby

Samą liczbę Avogadra możemy przybliżać sobie w naszej wyobraźni jeszcze na inne sposoby. Zastanówmy się na przykład, czy jest ona porównywalna z... liczbą włosów na głowie wszystkich ludzi na Ziemi. Wiadomo, że przeciętnie liczba włosów na głowie człowieka wynosi 100-150 tysięcy [25]. Zatem ok. 7,6 miliarda mieszkańców naszej planety [18] ma łącznie na swoich głowach włosów co najwyżej około:

$$7,6 \cdot 10^9 \cdot 1,5 \cdot 10^5 = 1,1 \cdot 10^{15}$$

Widzimy, że jest to mniej więcej tyle, ile oszacowana powyżej liczba atomów złota znajdujących się na powierzchni 1 cm^2 tego metalu. Aby dysponować zbiorem ludzi o sumarycznej liczbie włosów na ich głowach rzędu liczby Avogadra, czyli 1 molem włosów, musielibyśmy powyższy wynik pomnożyć przez ponad 500 milionów. To tak, jakby każdemu mieszkańcowi całej Unii Europejskiej (około 512 milionów ludzi [18]) dodatkowo przyporządkować po jednej kuli ziemskiej, wraz z jej całkowitą aktualną liczbą ludności!

Znana jest szachowa legenda [26] o tym, jak twórca tej gry, gdy mógł poprosić władcę Indii o dowolną nagrodę za swoje dzieło, wyraził z pozoru skromne życzenie otrzymania takiej ilości pszenicy, że na pierwszym polu szachownicy leżałoby 1 ziarno, na drugim 2, na trzecim 4, itd. według zasady: na każdym następnym polu dwa razy więcej ziaren niż na polu poprzednim (Rys. 3). Rozwiązaniem matematycznym tego problemu jest oczywiście odpowiedni ciąg geometryczny, o liczbie wyrazów $n=64$, gdzie wyraz pierwszy $a_1 = 1$, zaś iloraz $q=2$. Suma S_n wszystkich ziaren na całej szachownicy, czyli dla 64 pól, wynosi:

$$S_n = a_1 \cdot (1-q^n)/(1-q) = S_{64} = 1 \cdot (1-2^{64})/(1-2) = 1,84 \cdot 10^{19}$$

Liczba ta to 18,4 trylionów, co odpowiadałoby zbiorom zbóż z powierzchni 8 razy większej niż powierzchnia Ziemi [26].

Policzmy, co by było, gdyby na 64 polach szachownicy umieścić nie ziarna pszenicy, ale atomy złota. Liczba tych atomów byłaby oczywiście identyczna z powyższą liczbą ziaren, co w przeliczeniu na mole stanowi:

$$n = N / N_A = 1,84 \cdot 10^{19} \text{ atomów} / (6,02 \cdot 10^{23})$$

$$(\text{atomów/mol}) \approx 3,06 \cdot 10^{-5} \text{ mola} \approx 0,031 \text{ milimola}$$

Łączna masa tych atomów złota (masa molowa równa 197 g/mol), wynosiłaby:

$$m_{\text{Au}} = n \cdot M_{\text{Au}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mola} \cdot 197 \text{ g/mol} \approx 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 6 \text{ mg}$$

Taka masa złota (ok. 1/5000 uncji), dla gęstości tego metalu równej $19,3 \text{ g/cm}^3$, odpowiada grudce złota o rozmiarach ok. $0,7 \text{ mm}$. Z pojedynczych atomów złota, pokrywając nimi kolejne 64 pola szachownicy, otrzymaliśmy zatem na całej planszy sumaryczną ilość złota, która jest z łatwością mierzalna i daje się zaobserwować makroskopowo. Aby w ten sam sposób zgromadzić na szachownicy łącznie aż 1 kilogram złota, wystarczyłoby zastąpić każdy z atomów grudką tego kruszcu o rozmiarach jedynie kilkunastu nanometrów.

A o ile dodatkowych pól trzeba byłoby powiększyć naszą planszę, aby tą samą metodą zgromadzić 1 mol obiektów? Ze wzoru na sumę wyrazów ciągu geometrycznego otrzymujemy następujące wyrażenie dla $S_x = 6,02 \cdot 10^{23}$:

$$1 \cdot (1-2^x)/(1-2) = 6,02 \cdot 10^{23}$$

a stąd wynika warunek:

$$2^x = 6,02 \cdot 10^{23} + 1 \approx 6,02 \cdot 10^{23} \approx 2^{79}$$

$$x = 79$$

Należy zatem do 64-polowej szachownicy dodać jeszcze 15 pól i wówczas na 79 polach znajdzie się w ten sposób łącznie 1 mol obiektów.

Rozważmy teraz skalę czasową odpowiadającą $6,02 \cdot 10^{23}$ sekundom. Ponieważ jako długość roku można przyjąć średnio (uwzględniając lata przestępne) 365,25 dni, liczy on ok. $3,16 \cdot 10^7$ sekund, stąd czas 1 mola sekund to ok. $1,91 \cdot 10^{16}$ lat. Jest to ponad 19 miliardów lat, czyli okres ponad milion razy dłuższy od aktualnego wieku Wszechświata, szacowanego obecnie na około 13,7-13,8 miliarda lat [10]. Dla porównania, postulowany teoretycznie średni czas życia protonu, jeśli nie byłby on cząstką trwałą, jest co najmniej rzędu 10^{32} lat [19].

A czy bylibyśmy w stanie uzmysłowić sobie kwotę pieniędzy równą... $6,02 \cdot 10^{23}$ złotych? Spróbujmy to zrobić,

rozważając ile z tej kwoty jej posiadacz mógłby wydawać co sekundę w ciągu 70 lat życia. Czas 70 lat to ok. 2 miliardy 209 milionów 32 tysiące sekund, co oznacza, że powyższa kwota pieniędzy pozwalałaby pozbywać się bez obaw niewiarygodnej wprost sumy $2,73 \cdot 10^{14}$, tj. 273 biliony złotych na sekundę lub 2,73 biliona złotych co 1/100 sekundy! Ta ostatnia wartość to mniej więcej tyle pieniędzy, ile wynosi zatwierdzony na rok 2019 budżet USA na obronność (716,3 mld dolarów [27]). Roczny budżet USA na obronność w złotówkach, co setną część sekundy w ciągu 70 lat. Istotnie, wielka jest liczba Avogadra...

Zastanówmy się jeszcze nad samą skalą rzędów wielkości, obejmującą liczby pomiędzy jednością a liczbą Avogadra, czyli gdy przechodzimy od pojedynczego obiektu do ich zbioru o liczności 1 mola. Widzieliśmy już wcześniej, że $6,02 \cdot 10^{23}$ -krotne zwiększenie rozmiaru fragmentu przestrzeni o długości 10^{-10} m, tj. rozmiaru atomu, oznacza odcinek o długości ok. 60 miliardów kilometrów. Dla rozmiaru jądra atomowego, tj. odcinka rzędu 10^{-15} m powiększonego $6,02 \cdot 10^{23}$ razy, wynik jest nadal bardzo dużą odległością, wynoszącą ok. 600 000 km, a zatem większą niż np. średnia odległość Ziemia-Księżyc (ok. 384 000 km) lub obwód równikowy Jowisza (ok. 440 000 km) [19, 23]. Gdybyśmy zamiast średnicy atomu lub jądra atomowego tyle samo razy powiększyli odcinek 1 mikrometra, otrzymalibyśmy dystans ok. 63 lat świetlnych, zaś z 1 milimetra – ok. 63 tysięcy lat świetlnych. W podobnej do pierwszej z tych odległości od Ziemi znajduje się najjaśniejsza gwiazda gwiazdozbioru Byka – Aldebaran (67 lat świetlnych), druga odległość to około połowa średnicy dysku naszej Galaktyki [19, 23]!

Z kolei odległość w metrach wyrażona liczbą Avogadra ($6,02 \cdot 10^{23}$ m) odpowiada ok. 63 milionom lat świetlnych. W porównywalnej odległości od Ziemi znajduje się najbliższa duża gromada galaktyk, położona na niebie w gwiazdozbiornie Panny [19, 21, 23]. Natomiast odległość $6,02 \cdot 10^{23}$ km, tj. ok. 63 miliardy lat świetlnych, jest już tego samego rzędu co rozmiar obserwowalnego obecnie Wszechświata [19].

Rozważmy następnie, jaki wynik uzyskamy, gdy ok. $6,02 \cdot 10^{23}$ razy zmniejszymy największą występującą w naturze prędkość, czyli prędkość światła w próżni, wynoszącą prawie $3 \cdot 10^8$ m/s:

$$v = 3 \cdot 10^8 \text{ (m/s)} / (6,02 \cdot 10^{23}) \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ m/s} = 0,5 \text{ fm/s}$$

Otrzymaliśmy prędkość 0,5 femtometra na sekundę. Zdając sobie w ogólności sprawę, że jest to bardzo mało, trudno nam jednak od razu uświadomić sobie w pełni, jak znikoma byłaby to prędkość w porównaniu z codziennym doświadczeniem. Faktycznie pół femtometra jest długością rzędu promienia protonu [19], a powyższa prędkość odpowiadałaby prędkości ok. 43 pikometrów (wartość bliska promieniowi Bohra w jego modelu atomu wodoru, tj. 53 pm) na dobę, 16 nanometrów na rok lub 1,5 mikrometra na stulecie, lub też 1,6 milimetra na 100 tysięcy lat!

Podawana w literaturze [10], jako skrajnie mała, szybkość gromadzenia się osadów głębokomorskich jest o 2-3 rzędy wielkości większa i wynosi ok. 0,001-0,01 mm/rok,

czyli 30-300 femtometrów na sekundę. Znacznie szybciej zachodzą tak powolne w naszym wyobrażeniu procesy jak ruchy kontynentów i ruchy górotwórcze, wzrost włosów (rzędu nanometrów na sekundę) lub też wzrost pędów niektórych roślin (rzędu mikrometrów na sekundę) [19]. Prędkość, jaką może osiągnąć ślimak, poruszający się w swoim „ślimaczym” tempie, to w tym kontekście „zawrotne” 1,5 do 2 milimetrów na sekundę [19].

Przypomnijmy teraz, że stała Faradaya ma sens fizyczny ładunku elektrycznego 1 mola elektronów i równa jest iloczynowi ładunku elementarnego i stałej Avogadra. Zastanówmy się, w jakich warunkach możemy zaobserwować przepływ takiego ładunku. Związek między ładunkiem elektrycznym Q , czasem t i natężeniem prądu I (o stałej wartości lub uśrednionej po czasie t) jest następujący:

$$Q = I \cdot t$$

Ładunek 1 kulomba, przepływający w ciągu 1 sekundy przez poprzeczny przekrój przewodnika, odpowiada natężeniu prądu elektrycznego równemu 1 amperowi. Podstawiając do wzoru ładunek 1 mola elektronów, czyli liczbową wartość stałej Faradaya (ok. 96 485 C [19]), otrzymujemy równanie pozwalające określić, jakie wartości natężenia prądu oraz czasu jego przepływu dadzą tę wartość ładunku. Dla prądu o natężeniu 1 A czas ten wynosi:

$$t = 96\,485 \text{ C} / 1 \text{ A} = 96\,485 \text{ s} \approx 26,8 \text{ h}$$

zaś dla natężenia 16 A czas ten wynosi ok. 6030 s, czyli nieco ponad 100 minut.

Średnie natężenie prądu elektrycznego dla ładunku 96 485 C przepływającego w czasie 1 s byłoby już ogromne – 96 485 A (ok. 100 kA), tj. porównywalne ze średnim natężeniem prądu w bardzo silnym piorunie [19]. W rzeczywistości, z uwagi na bardzo krótki czas wyładowania głównego pioruna (ok. kilkudziesięciu mikrosekund), ładunek elektryczny przepływający podczas uderzenia pioruna o takim samym natężeniu prądu jest odpowiednio mniejszy i zazwyczaj wynosi ok. kilka kulombów [19].

Z kolei z praw elektrolizy Faradaya wynika, że skutkiem przepływu ładunku 1 mola elektronów, przy 100 % wydajności procesu, może być np. wydzielenie ok. 32 g metalicznej miedzi z roztworu zawierającego jony Cu^{2+} lub też otrzymanie w warunkach normalnych ok. 11,2 dm³ gazowego wodoru i 5,6 dm³ gazowego tlenu z rozkładu wody w odpowiednim elektrolicie.

Widzimy tym razem, że 1 mol elektronów to zbiór obiektów o znacznej możliwości oddziaływań natury elektrycznej (ogólniej: elektromagnetycznej), także niezwykle ważnej dla człowieka z praktycznego punktu widzenia. Zwróćmy uwagę, że z kolei wobec masy spoczynkowej elektronu, wynoszącej ok. $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, 1 mol elektronów ma łączną masę ok. $5,5 \cdot 10^{-7}$ kg, tj. ok. 0,5 miligrama i pochodzący od niej efekt natury grawitacyjnej jest znikomy, co wiąże się ze wspomnianą wcześniej ogromną różnicą w wielkości sił elektromagnetycznych i grawitacyjnych.

Rozważmy następnie krople wody różnej wielkości i oszacujmy, ile zawierają one cząsteczek H_2O . 1 mol tych cząsteczek w warunkach normalnych jest zawarty w porcji ciekłej wody o objętości 18 cm³, czyli kropli o średnicy pra-

wie 3,3 cm. Typowa opadowa kropla deszczu ma promień rzędu 1 mm [10, 28], czyli objętość ok. $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$ i masę $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ (4,2 mg). Zawiera ona zatem w przybliżeniu:

$$N = (m/M) \cdot N_A = (4,2 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 18 \text{ [g/mol]}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ [cząsteczek/mol]} \approx 1,4 \cdot 10^{20} \text{ cząsteczek H}_2\text{O}.$$

Typowa zaś kropla w chmurze ma w przybliżeniu promień 10 mikrometrów [18, 28], objętość $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$ i masę $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ (4,2 ng), a zawiera ok. $1,4 \cdot 10^{14}$ cząsteczek H_2O . 1 mol ciekłej wody zajmuje objętość 18 cm^3 , odpowiadającą ponad 4 miliardom kropli chmurowych. Gdyby z kolei zgromadzić 1 mol kropli chmurowych, równoważna im łączna objętość wynosiłaby ponad $2,5 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ ($2,5 \text{ km}^3$), zaś masa ponad 2,5 miliarda ton. Jest to ilość wody tego samego rzędu, co np. w jeziorach Mamry w Polsce ($1,0 \text{ km}^3$) lub Balaton na Węgrzech ($1,9 \text{ km}^3$) [10]. Dla porównania, zasoby wód powierzchniowych Polski wynoszą łącznie ok. 62 km^3 [29].

Zasoby wody całej kuli ziemskiej to ok. $1\,386\,000\,000 \text{ km}^3$ [10, 29], czyli prawie 1,4 miliarda km^3 ($1,4 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$ lub $1,4 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$), co po uwzględnieniu rzeczywistej gęstości wody morskiej, odpowiada w przybliżeniu masie $1,4 \cdot 10^{18}$ ton, czyli $1,4 \cdot 10^{21} \text{ kg}$ lub $1,4 \cdot 10^{24} \text{ g}$. Stanowi to $7,8 \cdot 10^{22}$ mola cząsteczek H_2O , a zatem ok. $4,7 \cdot 10^{46}$ tych drobin. Jest to nadal kilka razy mniej niż – uwaga – mol moli drobin ($3,6 \cdot 10^{47}$). Widzimy więc, że w objętości 18 cm^3 wody, o masie 18 g, wciąż znajduje się więcej cząsteczek H_2O niż wynosi liczba ok. 18-gramowej porcji wody (czyli ok. $7,8 \cdot 10^{22}$ porcji o objętości molowej $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$), jaka zmieściłaby się w wodach całej Ziemi (Rys. 4).

Już starożytni Grecy...

Nasz artykuł zakończymy nawiązaniem do starożytnych rozważań Archimidesa przedstawionych w pracy „O liczeniu ziaren piasku” [16, 30, 31]. Posługując się konkretnymi fizycznymi założeniami, ówczesną wiedzą astronomiczną oraz dostępnym mu aparatem matematycznym, oszacował on liczbę ziaren piasku w całym ówczesnie znanym Wszechświecie, za jaki uważano w tym czasie przestrzeń sięgającą do ostatniej znanej w starożytności planety – Saturna (godnym uwagi jest fakt oparcia się Archimidesa na heliocentrycznym modelu Układu Słonecznego, stworzonym przez Arystarcha z Samos [30]). Używano wtedy słowa „miriada” na oznaczenie 10 tysięcy [16], zaś wobec ogromnych wielkości często zadawano się po prostu ogólnym pojęciem nieskończoności. Archimedes wykorzystał liczbę określoną jako „miriada miriad” (100 milionów) jako podstawę swojej rachuby i otrzymał wartość, którą można przeliczyć na liczbę rzędu 10^{63} [30, 31, 32], co samo w sobie było ogromnym przesunięciem granicy wyobraźni w tamtym okresie liczb.

My postaramy się policzyć w przybliżeniu łączną masę i objętość 1 mola ziaren piasku, przyjmując, że każde ziarno jest kulką o promieniu 0,1 mm, a jego gęstość wynosi tyle, ile gęstość kwarcu – SiO_2 (2650 kg/m^3 [24]).

1 mol takich ziarenek ma zatem masę:

$$m = N_A \cdot m_z = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ [ziaren/mol]} \cdot 2650 \text{ [kg/m}^3] \cdot (4\pi/3) \cdot (10^{-4})^3 \text{ [m}^3] \approx 6,68 \cdot 10^{15} \text{ kg}$$

i zajmuje sumaryczną objętość V równą ok. $2,52 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$.

Gdyby pokryć nimi całą powierzchnię lądów na Ziemi ($S \approx 149\,000\,000 \text{ km}^2$ [10]), utworzyłyby one warstwę o grubości:

$$h = V / S = (2,52 \cdot 10^{12} \text{ m}^3) / (1,49 \cdot 10^{14} \text{ m}^2) \approx 0,017 \text{ m} = 1,7 \text{ cm}.$$

Zakładając większe przeciętne rozmiary ziaren piasku otrzymujemy odpowiednio grubszą warstwę, np. ok. 2 m dla ziarna o promieniu 0,5 mm lub 17 m dla ziarna o promieniu 1 mm.

W rzeczywistości, według wyników oszacowań badaczy z Uniwersytetu Hawajskiego, które przytacza R. Klurwich [33, 34], na ziemskich pustyniach, plażach i innych obszarach piaszczystych zalegać może ok. $7,5 \cdot 10^{18}$ ziaren piasku, co stanowi jedynie (lub może „aż”) ok. 12 mikromoli tych obiektów. Podobna łączna liczba samych atomów Si i O znajduje się w porcji piasku (masa molowa SiO_2 , $M = 60 \text{ g/mol}$) o masie ok. 250 mikrogramów, która wypełniłaby objętość ok. $9,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$, tj. mniej niż objętość maleńkiej sześcienniej kostki o krawędzi ok. 0,5 mm.

Dr Mariusz Łukaszewski, Dr Iwona Paleska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Literatura:

- [1] Łukaszewski M., Paleska I., *O molu – rozważania przy wprowadzaniu tego pojęcia w szkole*, Chemia w Szkole, 2/2018, 49-50.
- [2] Łukaszewski M., Paleska I., *Mnożstwo miejsca, którego nie widać*, Chemia w Szkole, 2/2018, 14-15.
- [3] Łukaszewski M., Paleska I., *Masa atomu, skład izotopowy i masa atomowa*, Chemia w Szkole, 4/2018, 40-43.
- [4] <https://iupac.org/new-definition-mole-arrived/>
- [5] <https://goldbook.iupac.org/html/U/U06554.html>
- [6] Ruchomski L., *Atom i jądło*, Chemia w Szkole, 3/2015, 15-18.
- [7] Orear J., *Fizyka. Tom 1*, WNT, Warszawa, 1993.
- [8] <https://zapytajfizyka.fuw.edu.pl/pytania/czy-mozna-rozpatrywac-dlugosci-krotsze-od-stalej-plancka/>
- [9] <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Plancka-masa;3957925.html>
- [10] *Tablice geograficzne* (red. Mizerski W., Zukowski J.), Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1998.
- [11] von Dittfurth H., *Nie tylko z tego świata jesteśmy*, Instytut Wydawniczy PAX, Warszawa, 1985.
- [12] Buchowski, H., *Elementy termodynamiki statystycznej*, WNT, Warszawa, 1998.
- [13] Penrose R., *Moda, wiara i fantazja w nowej fizyce Wszechświata*, Copernicus Center Press, Kraków, 2017.
- [14] Ufnalski W., *Równowagi chemiczne*, WNT, Warszawa, 1995.
- [15] Pazdro K. M., *Metodyka nauczania podstawowych pojęć chemicznych*, Chemia w Szkole, 3/73, 126-141.
- [16] *Matematyka z plusem. Podręcznik dla klasy siódmej szkoły podstawowej*. Praca zbiorowa pod red. M. Dobrowolskiej, Gdańskie Wydawnictwo Oświatowe, Gdańsk, 2017.
- [17] Skorko M., *Fizyka. Podręcznik dla studentów wyższych technicznych studiów zawodowych dla pracujących*, PWN, Warszawa, 1975.
- [18] *Rocznik Statystyki Międzynarodowej 2018*, Główny Urząd Statystyczny, 2018.
- [19] <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/roczniki-statystyczne/roczniki-statystyczne/rocznik-statystyki-miedzynarodowej-2018,10,6.html>
- [20] *Tablice fizyczno-astronomiczne* (red. Mizerski W.), Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2013.
- [21] https://pl.wikipedia.org/wiki/Lista_obiekt%C3%B3w_w_Uk%C5%82adzie_S%C5%82onecznym_ze_wzgl%C4%99du_na_mas%C4%99
- [22] <http://web.archive.org/web/20121020050625/http://wszechswiat.astroww.pl/>
- [23] http://usatoday30.usatoday.com/tech/science/space/2010-12-01-dwarf-stars_N.htm
- [24] Wnuk E., *Wielka encyklopedia geografii świata, tom 1*, Wydawnictwo Kurpisz, Poznań, 1995.
- [25] Dobkowska Z., Pazdro K. M., *Szkolny poradnik chemiczny*, WSiP, Warszawa, 1986.
- [26] *Domowa encyklopedia zdrowia*, Reader's Digest Przegląd, Warszawa, 2007.
- [27] Jeleński S., *Lilavati. Rozrywki matematyczne*, Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych, Warszawa, 1956.
- [28] <https://www.wnp.pl/przemysl-obronny/usa-kongres-uchwalil-budzet-pentagonu-na-2019-r.328042.1.0.0.html>
- [29] <https://meteomodel.pl/hidden/kurs/chmury-z-bliska.pdf>
- [30] <http://hydro.geo.uni.lodz.pl/index.php?page=zasoby-wodne>
- [31] <http://www.math.uni.lodz.pl/~rodak/dane/fn/fn2014.pdf>
- [32] <http://www.math.edu.pl/liczba-ziaren-piasku>
- [33] <http://physics.weber.edu/carroll/Archimedes/sand.htm>
- [34] <https://www.npr.org/sections/kulwicz/2012/09/17/161096233/which-is-greater-the-number-of-sand-grains-on-earth-or-stars-in-the-sky?h=1542099527103>
- [35] <http://wyborcza.pl/1,145452,19567165,wielkie-pytania-malych-ludzi-wiecej-jest-gwiazd-czy-ziaren.html>

Fosfor – alchemiczne światło

Marek Ples

Alchemia to dawna praktyka łącząca aspekty poruszane przez wiele dzisiejszych dziedzin naukowych, głównie chemię, fizykę, ale też sztukę, psychologię i inne. Najszerzej znanym celem adeptów alchemii było odkrycie metody transmutacji ołowiu – a także innych nieszlachetnych metali – w złoto, uzyskanie panaceum czyli leku przeciwko wszystkim chorobom oraz eliksiru nieśmiertelności. Pomóc miało w tym uzyskanie tzw. kamienia filozoficznego – tajemniczej substancji, na której bezskutecznym poszukiwaniu wielu spędziło całe życie.

Dziedzina ta jest dziś często wyszydzana z powodu naiwności (z dzisiejszego punktu widzenia) wielu działań i stwierdzeń poczynionych przez parających się nią ludzi. Alchemicy raczej nie stosowali nic, co moglibyśmy dzisiaj nazwać metodą naukową. Przypisać trzeba jednak, że prace niektórych z nich były bardzo systematyczne i przyniosły wymierne skutki. W każdym razie na gruncie przygotowanym przez alchemię mogła powstać później nauka w prawdziwym tego słowa znaczeniu, m.in. chemia. Zauważmy, że podobny proces przeszła astronomia, wyodrębniając się z mistycznej astrologii.

Ważnym osiągnięciem alchemików było odkrycie wielu nowych substancji. Jedną z nich był pierwiastek fosfor P, otrzymany po raz pierwszy przez Niemca Henninga (lub Henninga) Branda w 1669 roku [1]. Angielski malarz Joseph Wright tworzący w XVIII wieku przedstawił to zdarzenie na swoim obrazie (Fot. 1).

Artysta zobrazował tutaj swoją wizję sceny z pracowni Branda. Zauważmy, że retorta zawierająca otrzymany fosfor świeci tajemniczym blaskiem. Nie jest to wymysł Wrighta, ale gwooli prawdy warto zaznaczyć, że poświata została przedstawiona ze sporą przesadą.

Dziś wiemy, że w tym przypadku świecenie jest efektem powolnego utleniania nowo odkrytego pierwiastka. Właśnie dlatego został on nazwany fosforem (gr. „*phosphoros*”, czyli „niosący światło”). Interesujące, że gdyby zmieniono wtedy źródłosłów na łaciński, to substancja ta mogłaby zostać nazwana lucyferem, co miałoby to samo znaczenie (łac. „*lux*” – „światło” i „*ferre*” – „nieść”, „przynosić”). Pozostawmy jednak na boku rozważania etymologiczne.

Czy adept sztuki chemicznej (pozostawiając alchemię historykom) chciałby zapoznać się z przynajmniej niektórymi interesującymi właściwościami fosforu? Myślę, że odpowiedź może być tylko twierdząca – szczególnie, że nie wymaga to zaawansowanego zaplecza laboratoryjnego. Chcę jednak z całą stanowczością zaznaczyć, że wszelkie doświadczenia z tą substancją należy wykony-



Fot. 1 – Alchemik w poszukiwaniu Kamienia Filozofów, pędzla Josepha Wrighta of Derby. Licencja Wikimedia Commons.

wać ostrożnie, pamiętając zawsze o pewnych jej niebezpiecznych cechach.

Wielość postaci

W przypadku fosforu mamy do czynienia ze zjawiskiem tzw. alotropii. Polega ono na tym, że w tym samym stanie skupienia dany pierwiastek może występować w różnych odmianach, różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Alotropy mogą różnić się między sobą strukturą krystaliczną lub liczbą atomów w cząsteczce [2].

Przemiany między odmianami alotropowymi są przemianami fazowymi pierwszego rodzaju, tj. takimi, w których zachodzi nieciągła zmiana funkcji stanu (np. entropii) przy zachowaniu równowagi termodynamicznej. Proces ten prowadzi do minimalizacji energii swobodnej układu. Pierwiastek może występować w dwóch różnych odmianach alotropowych w tej samej temperaturze, z tym że w danych warunkach jedna z form jest bardziej trwała.

Wiele pierwiastków wykazuje alotropię. Jednym z nich jest węgiel istniejący w postaci m.in. grafitu, diamentu, nanorurek itd.

Fosfor występuje w czterech odmianach alotropowych:

- | fosfor biały (czasem nazywany także żółtym),
- | czerwony (bezpостaciowy),
- | fioletowy,
- | czarny.

Dla nas najbardziej interesująca jest postać biała i czerwona. Pozostałe są mało reaktywne chemicznie, a przy tym ich otrzymywanie jest albo kłopotliwe (fosfor fioletowy – ogrzewanie fosforu czerwonego w próżni w temperaturze ponad 500 °C lub krystalizacja z roztworu fosforu białego w ciekłym ołowiu) lub wręcz trudne do wyobrażenia (fosfor czarny – ogrzewanie fosforu białego bez dostępu tlenu w temp. 220 °C i pod ciśnieniem 12 tysięcy atmosfer) w warunkach wielu pracowni chemicznych – nie tylko szkolnych [3].

Czerwony i biały

Fosfor biały to najaktywniejsza chemicznie odmiana alotropowa fosforu. Ma on postać białawej lub żółtawej woskowatej substancji o temperaturze topnienia 44 °C i gęstości 1,8 g/cm³ [4]. Cząsteczka tego alotropu składa się z czterech atomów ułożonych w czworościan foremny, czyli tetraedr.

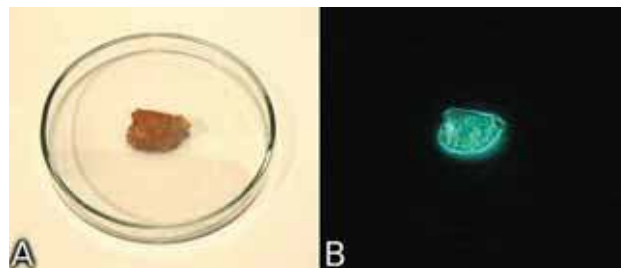
Interesujące jest, że fosfor biały nie reaguje z wodą, chociaż trzeba go chronić przed kontaktem np. z powietrzem, ponieważ z racji swojej dużej aktywności wtedy się gwałtownie utlenia. Dlatego też tę odmianę alotropową przechowuje się pod powierzchnią wody destylowanej, w zamkniętych pojemnikach.

Fosfor biały jest bardzo silnie toksyczny. Dawka śmiertelna (wchłonięta drogą pokarmową lub wziewną) dla dorosłego człowieka wynosi ok. 0,1 g. Jest to jeden z powodów, dla których wszelkie operacje z tą substancją muszą być prowadzone bardzo ostrożnie, najlepiej na dnie odpowiedniej kuwety wykonanej z odpornego na wysoką temperaturę materiału (ceramicznej lub podobnej). Przy wszelkich pracach z białą formą fosforu – a także czerwoną – trzeba stosować bardzo rygorystyczne środki bezpieczeństwa. Konieczne są środki ochrony osobistej, a także przeciwpożarowej.

Chemiluminescencję fosforu białego można zaobserwować bardzo prosto, pobierając kilkumilimetrowy fragment tej substancji, osuszając go bibułą i umieszczając na niepalnej, nieraktywnej powierzchni. Odpowiednia w tym celu jest ceramika lub szkło żaroodporne. Powierzchnia wykorzystanego przeze mnie fragmentu jest pokryta wyraźnym nalotem produktów utleniania mimo przechowywania pod wodą, czego powodem jest wiek próbki (Fot. 2A). Nie przeszkadza to jednak w przeprowadzeniu obserwacji.

Po zaciemnieniu pomieszczenia można zobaczyć wyraźny blask bijący od próbki (Fot. 2B). Często udaje się nawet zaobserwować jej subtelną białozielonkawą barwę.

Opisane obserwacje musimy przeprowadzić jak najszybciej, ponieważ utleniający się fosfor stopniowo rozgrzewa się ulegając w końcu samozapłonowi. Nawet



Fot. 2 – Fosfor biały; A – próbka, B – poświata obserwowana w ciemności (ISO400, ekspozycja: 15 s)



Fot. 3 – Fosfor czerwony

w postaci litej próbki może się zapalić już w temperaturze kilkudziesięciu stopni (według niektórych źródeł już nawet powyżej 20 °C), zaś w rozdrobnionej natychmiast. Płonący fosfor biały wytwarza bardzo wysoką temperaturę rzędu tysiąca stopni Celsjusza, często nie udaje się ugasić wodą, a także powoduje powstanie dużej ilości żrącego dymu składającego się głównie z tlenku P₄O₁₀ i produktów jego reakcji z wilgocią atmosferyczną. Tak więc natychmiast po zaobserwowaniu blasku fosfor należy przenieść do pojemnika, pod powierzchnię wody.

Historyczna metoda wykrywania obecności fosforu (m.in. w tkankach otrutych nim ludzi) polega na obserwacji chemiluminescencji par fosforu białego wyizolowanego z badanego materiału. Jest to tak zwana próba Mitscherlicha.

Smutną kartą w dziejach chemii jest wykorzystanie fosforu białego w technice wojskowej – wystarczy tu wspomnieć o fosforowych bombach zapalających.

Drugą interesującą nas odmianą fosforu jest alotrop czerwony. Ma on postać ciemnoczerwonego proszku (Fot. 3) i jest nierozpuszczalny w żadnych powszechnie wykorzystywanych w tym celu substancjach.

W odróżnieniu od fosforu białego nie jest toksyczny. Próbkę należy jednak traktować nieufnie, ponieważ często są zanieczyszczone, co prawda niewielką, ale z racji wysokiej toksyczności niebezpieczną ilością odmiany białej. Reaktywność fosforu czerwonego jest dużo mniejsza niż białego – nie utlenia się on w warunkach normalnych i nie musi być przechowywany pod wodą. Jego samozapłon wymaga dużo wyższej temperatury.



Fot. 4 – Spalanie fosforu czerwonego; A – po zapłonie, B – ugaszenie poprzez odcięcie dopływu powietrza, C – samozapłon pod wpływem powietrza

Chociaż operowanie fosforem czerwonym jest dużo bezpieczniejsze niż białym, to wykazuje on pewne cechy, które wymagają zachowania odpowiednich środków bezpieczeństwa. Możemy to sprawdzić w kontrolowanych warunkach zapalając na płytce ceramicznej odrobinę – dosłownie ułamek grama – tego alotropu (Fot. 4A). Spala się on mniej gwałtownie niż fosfor biały, produkując podobne ilości tlenku widocznego jako biały dym. Jeśli odciąć dostęp tlenu przykrywając substancję np. szklanym naczyniem to spalanie ustanie, jak można było się tego spodziewać (Fot. 4B). Zdziwić może jednak, że po odkryciu fosfor samoczynnie rozpala się znowu. Dzieje się tak dlatego, że pod wpływem ciepła spalania część formy czerwonej przechodzi w białą, która w opisanych warunkach z łatwością ulega samozapłonowi, a płomień przenosi się na fosfor czerwony. Dlatego pożary z udziałem fosforu czerwonego bywają równie trudne do ugaszenia jak w przypadku odmiany białej.

Biały fosfor z zapalek

Zdaję sobie sprawę, że biała postać alotropowa fosforu nie jest łatwo dostępna. Z drugiej strony istnieje wiele powodów, dla których taki stan rzeczy jest korzystny, m.in. wspomniana wcześniej bardzo duża toksyczność tej substancji.

Cóż ma więc począć eksperymentator chcący samodzielnie przekonać się choćby w przybliżeniu co czuł Brand badając w swej alchemicznej pracowni właściwości odkrytej substancji? Na szczęście istnieje prosty sposób. Wykorzystamy w tym celu zwykłe zapalki (Fot. 5).

Niektórzy z Czytelników pewnie się zdziwią, ponieważ wiadome jest, że od przełomu XIX i XX wieku ze względów bezpieczeństwa nie produkuje się zapalek o głów-



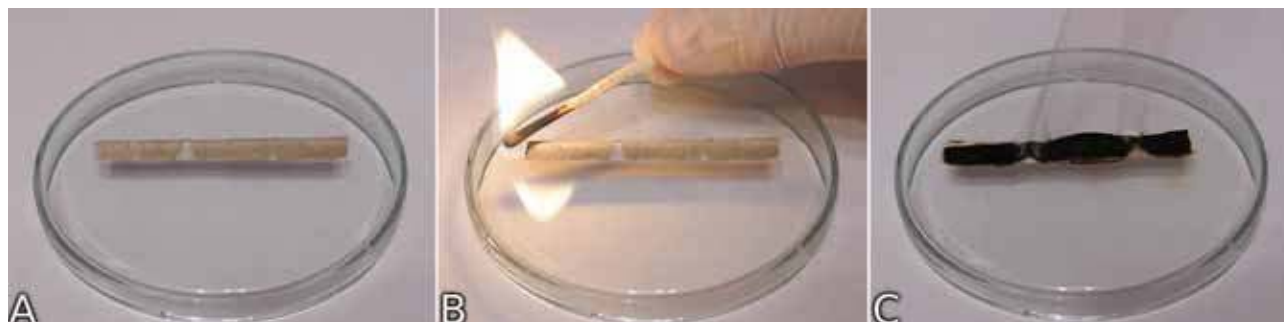
Fot. 6 – Draska odcięta z pudełka



Fot. 5 – Zapalki

kach zawierających fosfor biały. Opinia publiczna zaalarmowana wieloma przypadkami zatrucia i pożarów – zapalki tego rodzaju często ulegały samozapłonowi – doprowadziła nawet do utworzenia międzynarodowej konwencji o zakazie używania białego fosforu w produkcji zapalek (Berno, 26 września 1906 roku). Polska przystąpiła do niej w 1921 roku [5].

W produkcji współczesnych zapalek nie wykorzystuje się więc białej odmiany alotropowej fosforu, w dal-



Fot. 7 – Sposób przeprowadzenia doświadczenia; A – draska umieszczona na chłodnej powierzchni (masą potarkową w dół), B – podpalenie papieru, C – zwęglony papier



Fot. 8 – Naloć osadzony na szkle



Fot. 9 – Chemiluminescencja naloć (ISO200, ekspozycja: 30s)

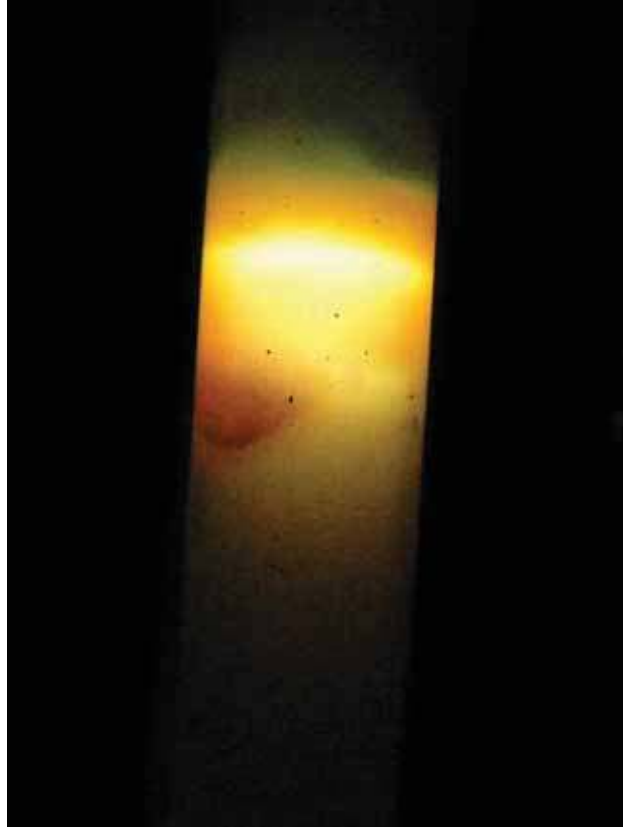
szym ciągu używana jest jednak odmiana czerwona. Nie znajdziemy jej jednak w główkach zapalek, a w drasce, a raczej pokrywającej ją masie potarkowej. W jej skład poza wspomnianą substancją wchodzi także inne, np. zmielone szkło, mające nadawać jej odpowiednią szorstkość.

Aby przekształcić występujący w drasce fosfor czerwony w biały i zaobserwować jego chemiluminescencję należy odciąć ją od reszty pudełka, a następnie delikatnie oddzielić jak najcieńszą warstwę papieru z masą potarkową (Fot. 6). Chodzi o to, by pozbyć się niepotrzebnie dużej ilości papieru, ponieważ pudełko jest wykonane z dosyć grubej tektury.

Papier trzeba następnie wygiąć wzdłuż w rodzaj rynienki, masą do środka i ułożyć na zimnej metalowej lub szklanej powierzchni, np. na dnie odwróconej szalki Petriego (Fot. 7A). Papier należy podpalić (Fot. 7B) co powinno spowodować jego zwęglenie (Fot. 7C).

Po zwęgleniu należy usunąć pozostałości papieru. Można wtedy zauważyć smolisty naloć, który osadził się na chłodnej powierzchni szkła (Fot. 8).

Właśnie ten naloć zawiera – obok produktów spalania papieru i impregnujących go substancji, farby itp. – niewielkie ilości fosforu białego, powstałego podczas ogrzania fosforu czerwonego wchodzącego w skład masy potarkowej. Jest go tam oczywiście niewiele, ale wystarczająco by po zaciemnieniu pomieszczenia i przyzwyczajeniu oczu do ciemności zauważyć delikatną, zielonkawą poświatę (Fot. 9). Powierzchniowa warstwa naloću dosyć szybko ulega utlenieniu i emisja światła traci na intensywności. Roztarcie naloću ekspozuje na wpływ powietrza



Fot. 10 – Chemiluminescencja naloć (ISO100, ekspozycja: 20s)

nową partię chemiluminoformu i można wtedy zauważyć ponownie jaśniejsze świecenie. Oczywiście po pewnym czasie cały fosfor utleni się i proces ustanie.

Przedstawiona metoda jest stosunkowo bezpieczna, ponieważ w jej wyniku powstają jedynie śladowe ilości niebezpiecznej odmiany alotropowej fosforu. Oczywiście nie można w dalszym ciągu zapominać tutaj o ostrożności.

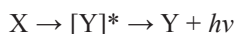
Nieco większe ilości fosforu białego można uzyskać umieszczając na dnie wąskiej probówki kilka miligramów fosforu czerwonego i – dla ochrony przed utlenianiem produktu – wypełniając naczynie dwutlenkiem węgla. Probówka powinna być zatkana zwoitek waty szklanej. Jeśli ogrzać delikatnie płomieniem palnika dno probówki to alotrop czerwony zacznie przekształcać się w biały, który w tej temperaturze będzie parować. Gdy ścianki probówki będą jednocześnie chłodzone (np. warstwą mokrego papieru filtracyjnego) to pary fosforu białego zestalą się w kontakcie z nimi [6]. Po ochłodzeniu naczynia i wyjęciu zatyczki warstwa białawej substancji w kontakcie z powietrzem rozłoży się wyraźnie widocznym światłem (Fot. 10). Odmienne barwa światła uchwyconego na fotografii jest wynikiem różnic w ustawieniach balansu bieli cyfrowego aparatu fotograficznego, którym zostało wykonane zdjęcie i w rzeczywistości była ona podobna jak w poprzednich przypadkach.

Chciałbym jeszcze raz przypomnieć: **biały fosfor jest bardzo niebezpieczną substancją!** Każdy, nawet maleńki odłamek wyrzucony np. do pojemnika na odpady po pewnym czasie może ulec **samozapłonowi** i spowodować **pożar**. Odrębnym zagrożeniem jest **toksyczność** tej substancji. Wszelkie pozostałości po eksperymentach należy unieszkodliwić np. poprzez spalanie w kontrolowanych warunkach lub dłuższe wytrząsanie z roztworem

siarczynu(VI) miedzi(II) CuSO_4 , co przekształca fosfor do odpowiedniego fosforku [7].

Wyjaśnienie

Emisja światła przez fosfor biały jest spowodowana przez jego utlenianie, o czym nas przekonuje fakt, że ustaje ona w warunkach beztlenowych. Większość reakcji chemiluminescencyjnych można opisać ogólnym schematem:



W wyniku reakcji substratu X powstaje produkt przejściowy $[Y]^*$ istniejący początkowo w stanie wzbudzonym o wysokiej energii. Stan taki jest jednak bardzo nietrwały. Produkt przejściowy przekształca się więc spontanicznie w produkt ostateczny Y, o niższej energii. Nadwyżka energii zostaje oddana do środowiska w postaci energii promienistej $h\nu$.

W opisanych warunkach fosfor jest utleniany najpierw do mało lotnych, niższych tlenków, które są następnie utleniane do tlenku fosforu(V) P_2O_5 – czy raczej P_4O_{10} , co lepiej odwzorowuje strukturę tego związku. Właśnie ta reakcja jest odpowiedzialna za widoczne świecenie [8]. Udowadnia to fakt, że zbyt duża dostępność utleniacza (np. wprowadzenie fosforu do czystego tlenu) wyraźnie hamuje lub nawet prowadzi do zaniku chemiluminescencji, ponieważ powstaje wtedy bezpośrednio ostateczny tlenek.

Do opisywanego zjawiska wydaje się być podobna opisywana przeze mnie już kiedyś na łamach „Chemii w Szkole” chemiluminescencja zachodząca podczas utle-

niania sodu Na [9]. Jest to tym ciekawsze, że przecież obie substancje należą do zupełnie różnych grup: fosfor biały jest typowym niemetalem (jedynie alotrop czarny wykazuje właściwości półprzewodnikowe), natomiast sód typowym metalem.

Przekonał się, że fosfor wykazuje bardzo interesujące właściwości, a także o tym, iż chemiluminescencja nie jest tak rzadkim czy egzotycznym zjawiskiem jak może się wydawać. Możemy ją zaobserwować przy wykorzystaniu materiałów, które łatwo znaleźć w każdym domu.

mgr Marek Ples

Zakład Ichtiologii i Gospodarki Rybackiej, Polska Akademia Nauk

marek.ples@o2.pl, www.weirdscience.eu

Wszystkie fotografie i rysunki (poza Fot.1) zostały wykonane przez autora.

Literatura:

- [1] Weeks M. E., *The discovery of the elements (Supplementary note on the discovery of phosphorus)*, Journal of Chemical Education, 10 (5), 1933, str. 302
- [2] Gajewski W. (red.), *Encyklopedia techniki – Chemia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1965
- [3] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2002, str. 644
- [4] Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., *Topics in Phosphate Chemistry*, World Scientific, 1996
- [5] Oświadczenie Rządowe o przystąpieniu Polski do konwencji międzynarodowej o zakazie używania białego (żółtego) fosforu przy wyrobie zapalek, podpisanej w Bernie dnia 26 września 1906 roku, dostępne online: <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=W-DU19220190159> [dostęp: 4.03.2019]
- [6] Ples M., *Chemiluminescencja fosforu*, w serwisie: <http://www.weirdscience.eu/>, dostępne online: <http://weirdscience.eu/Chemiluminescencja%20fosforu.html> [dostęp: 4.03.2019]
- [7] Roesky H.W., Mockel K., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2001, str. 43
- [8] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997, str. 14-15
- [9] Ples M., *Chemiluminescencja metalicznego sodu*, Chemia w Szkole, 1 (2014), Wydawnictwo EduPress, str. 5-7

Górnictwo kosmiczne

Z Księżyca możemy czerpać surowce naturalne – np. hel mogący być paliwem do elektrowni jądrowych; dalsza ekspansja w kosmos pozwoli sprowadzić na Ziemię metale rzadkie. Takie górnictwo kosmiczne da „oddech naszej gospodarce” – powiedział dla PAP szef Polskiej Agencji Kosmicznej dr hab. Grzegorz Brona.

Prezes PAK wyjaśnił, że Księżyc to najbliższe ciało niebieskie, na którym możemy wylądować i z którego możemy czerpać surowce naturalne – np. hel. „Hel – III to jeden z najlżejszych pierwiastków, który na Ziemi występuje w nieco innej odmianie izotopowej. Na Księżycu jest bardzo dużo helu – III, który może posłużyć w przyszłości jako paliwo dla elektrowni jądrowych, a ściślej dla elektrowni fuzyjnych, które mogą być przyszłym dość czystym źródłem energii elektrycznej. We Francji jest budowane największe urządzenie, które ma po raz pierwszy przedstawić realność takiego źródła energii. Aby napędzić nowe reaktory fuzyjne potrzebny jest właśnie hel – III, a na Księżycu jest go najwięcej”.

Według Brony, Księżyc to miejsce, z którego w przyszłości prawdopodobnie wyruszy „szersza ekspansja

na Układ Słoneczny” – w kierunku Marsa i asteroid. „Asteroidy to są z kolei ciała bardzo bogate w rzadkie pierwiastki, takie jak złoto, platyna, ale też pierwiastki ziem rzadkich. W związku z tym wydaje się, że poprzez podbój Księżyca osiągniemy również możliwość dalszej ekspansji w przestrzeń kosmiczną” – powiedział.

Zdaniem szefa PAK efektem tej ekspansji może być przede wszystkim sprowadzenie w okolice Ziemi czy też na Ziemię pierwiastków bardzo rzadkich. Górnictwo kosmiczne „da oddech naszej gospodarce”. „Stąd takie mocarstwa, jak Stany Zjednoczone czy Chiny, są zainteresowane właśnie tego typu ekspansją i tego typu podbojem ekonomicznym” – podkreślił.

Ambitne programy związane z eksploatacją dalszego kosmosu ma Europejska Agencja Kosmiczna (ESA). Celem jest nie tylko Księżyc czy Mars. Np. sonda Juice ma za 5 lat lecieć w kierunku Jowisza. Również Polska, która współpracuje z Europejską Agencją Kosmiczną, ale także z Chinami, realizuje obecnie kilkadziesiąt projektów związanych z eksploracją dalszego kosmosu.

Źródło – PAP – Nauka w Polsce

Próbnny arkusz maturalny

– poziom rozszerzony

Jadwiga Stachowicz, Urszula Głazcz, Jadwiga Berecka

Przygotowany arkusz maturalny zawiera zadania zróżnicowane pod względem poziomu trudności. W prezentowanym arkuszu dominują zadania otwarte, które wymagają analitycznego myślenia, projektowania doświadczeń i analizy wyników przedstawionych na wykresach. Pragnęliśmy również, aby część zadań sprawdzała umiejętności złożone, m.in. umiejętność: rozumowania, argumentowania, wnioskowania czy też umiejętność wykorzystania narzędzi matematycznych do opisu i analizy procesów chemicznych.

Wszystkie zadania rachunkowe uczeń powinien wykonać przy użyciu prostego kalkulatora i tablic maturalnych zgodnych ze standardami CKE. Przy każdym zadaniu podany został numer wymagań ogólnych (I, II, III) i wymagań szczegółowych określonych w podstawie programowej (GIM – z zakresu gimnazjum, P – z zakresu podstawowego, R – z zakresu rozszerzonego). Do wszystkich zadań podano propozycje odpowiedzi.

Mamy nadzieję, że zaproponowany wybór zadań maturalnych będzie dobrym materiałem i zostanie wykorzystany przez nauczycieli przygotowujących uczniów do egzaminu maturalnego z chemii na poziomie rozszerzonym.

Zadanie 1. (1 pkt) [III] R – 2.3, 2.4

Atomy pierwiastka X tworzą jony X^{2+} , o konfiguracji elektronowej: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$. Uzupełnij poniższą tabelę, podając symbol pierwiastka X oraz określ jego położenie w układzie okresowym. Podaj wzór tlenku tego pierwiastka i określ jego charakter chemiczny.

Symbol pierwiastka	Numer okresu	Numer grupy	Wzór tlenku	Charakter chemiczny tlenku

Zadanie 2. (2 pkt) [I, II] R – 3.2, 3.7, 8.5

Wodorki kowalencyjne pierwiastków drugiego okresu oznaczono literami: A, B, C, D.

Na podstawie poniższych informacji podaj wzory sumaryczne tych wodorków.

- łączna liczba protonów wchodzących w skład cząsteczek jest jednakowa i jest równa liczbie elektronów zawartych w atomie neonu;
- w połączeniu A wartościowość pierwiastka połączonego z wodorem jest równa liczbie neutronów zawartych w jądrze atomowym deuteru;

– atomy pierwiastków tworzących wodorki B, C i D posiadają w swojej konfiguracji w stanie podstawowym więcej niż jeden niesparowany elektron, przy czym pierwiastek tworzący związek B ma ich więcej niż dwa pozostałe;

- cząsteczka związku C ma budowę niepolarną;
- kąt pomiędzy wiązaniami w cząsteczce D wynosi około 105° ;
- cząsteczki związków A i B reagują ze sobą tworząc związek o budowie jonowej.

Związek	A	B	C	D
Wzór sumaryczny				

Zadanie 3. (2 pkt) [III] R – 3.2, 3.4, 3.7

Porównaj budowę cząsteczek: SO_3 i SO_2Cl_2 . Napisz wzory Lewisa cząsteczek, w których każdy z atomów uwspólnia liczbę elektronów zapewniającą spełnienie reguły dubletu lub oktetu elektronowego i na ich podstawie uzupełnij zdania wpisując wzór sumaryczny odpowiedniej cząsteczki, tak aby otrzymać zdanie prawdziwe.

--	--

Cząsteczkę możemy zaliczyć do cząsteczek polarnych. W cząsteczce wszystkie atomy leżą w jednej płaszczyźnie. Stopień utlenienia siarki w SO_2Cl_2 wynosi

Wiązanie π występuje w cząsteczce

Zadanie 4. (1 pkt) [III] R – 5.2

Do kolby miarowej o objętości 1 dm^3 wprowadzono 0,2 mola chlorku sodu, 0,4 mola azotanu(V) baru, 0,2 mola siarczanu(VI) amonu i 0,2 mola azotanu(V) srebra, uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Który z jonów obecnych w roztworze ma największe stężenie? Podaj wartość tego stężenia w $\text{mol} \times \text{dm}^{-3}$.

Zadanie 5. (1 pkt) [III] P – 3.4

Niektóre sole mają zastosowanie w życiu codziennym. Należą do nich m.in. substancje stałe barwy białej: chlorek sodu, wodorowęglan sodu, wodorowęglan amonu. Oceń czy za pomocą palnika i octu można odróżnić wodne roztwory tych trzech soli.

Substancje te **można/nie można** odróżnić, ponieważ:

.....

Zadanie 6. (2 pkt) [II] R – 5.3, 5.6

Na zmiareczkowanie 25 cm^3 pewnego kwasu monokarboksylowego o stopniu dysocjacji 4,2% zużyto $20,8\text{ cm}^3$ NaOH o stężeniu $0,012\text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$. Oblicz stężenie molowe oznaczanego kwasu. Wyznacz stałą dysocjacji tego kwasu i na tej podstawie podaj jego **nazwę systematyczną**.

Zadanie 7. (2 pkt) [II] R – 5.8, 5.10, 7.4

W czterech probówkach znajdują się bezbarwne roztwory. W celu ich identyfikacji wykonano cztery doświadczenia. Wyniki doświadczeń zestawiono w tabeli. Przeanalizuj obserwacje zapisane w tabeli i na tej podstawie określ zawartość probówek. Wzory substancji znajdujących się w poszczególnych probówkach wybierz z zaproponowanych poniżej.

chlorek chromu(III)
azotan(V) potasu *azotan(V) glinu*

azotan(V) amonu
azotan(V) miedzi(II)

azotan(V) baru
azotan(V) ołowiu(II)

Nr probówki	Badanie odczynu	Dodanie roztworu siarczanu(VI) sodu	Dodanie wody amoniakalnej	Dodanie do probówek z uprzednio dodaną wodą amoniakalną roztworu NaOH	Wzory związków
1	kwasowy	wytrącenie białego osadu	wytrącenie białego osadu	roztworzenie osadu	
2	kwasowy	brak objawów	wytrącenie białego osadu	roztworzenie osadu	
3	kwasowy	brak objawów	brak objawów	brak objawów	
4	obojętny	wytrącenie białego osadu	brak objawów	brak objawów	

Zadanie 8. (3 pkt) [II] R – 5.6, 5.8

Przygotowano po jednym dm^3 roztworów kwasów:
Roztwór A: HI o stężeniu $0,02\text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$.
Roztwór B: HF o stężeniu $0,20\text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$.
Oblicz stężenia jonów H_3O^+ w roztworach A i B oraz pH roztworu B.

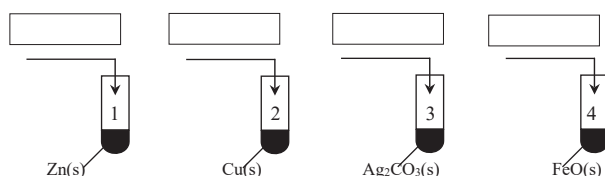
Zadanie 9. (1 pkt) [II] R – 1.5

Chlorek amonu i azotan(III) sodu zmieszane w stosunku molowym 1:1 poddano ogrzewaniu. Produktem reakcji jest gaz, którego gęstość w warunkach normalnych wynosi $1,25\text{ g} \times \text{dm}^{-3}$, oraz sól, której pH wodnego roztworu jest równe 7. Napisz równanie tej reakcji w formie cząsteczkowej.

Zadanie 10. (2 pkt) [II] R – 4.10, 7.5, 7.6

W czterech probówkach znajdują się substancje stałe.
a) Uzupełnij rysunek wpisując z grupy odczynników:
kwas azotowy(V), stężony kwas siarkowy(VI), kwas chlorowodorowy, wodorotlenek sodu

odpowiednie **wzory** reagentów tak, aby w probówkach powstały roztwory. Każdy z odczynników może być wykorzystany jeden raz.



b) Zapisz jonowe (zapis skrócony) równanie reakcji zachodzącej w probówce 1.

Zadanie 11. (2 pkt) [II] GIM – 6.4

W dwóch zlewkach umieszczono po 20 cm^3 stężonych roztworów kwasu siarkowego(VI) i wodorotlenku sodu i pozostawiono na dwa tygodnie sprawdzając masę naczyń z roztworami. Wyniki zestawiono w tabeli.

Roztwór	Masa początkowa /g/	Masa po 1 tygodniu /g/	Masa po 2 tygodniach /g/
H_2SO_4 stężony	72,95	75,70	78,25
NaOH stężony	60,95	61,55	62,05

Podaj przyczyny zmian masy badanych roztworów w czasie oraz oceń, jak zmieniło się (**wzrosło, zmalało**) stężenie rozpuszczonych substancji w badanych roztworach.

Zlewka z H_2SO_4

Zlewka z NaOH

Zadanie 12. (2 pkt) [II, III] P – 1.4

Mając do dyspozycji wodę, kwas solny oraz roztwory: wodorotlenku sodu, azotanu(V) srebra i chlorku sodu za-

proponuj, jak za pomocą prostego doświadczenia odróżnić od siebie kredę i gips krystaliczny.

Wybierz odczynnik oraz napisz obserwacje i równanie reakcji chemicznej pozwalające na odróżnienie tych minerałów.

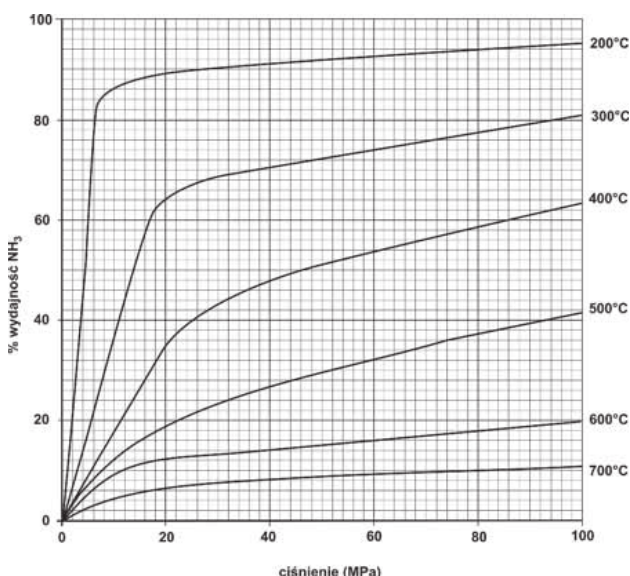
Wzór wybranego odczynnika:

Obserwacje pozwalające odróżnić minerały:

Cząsteczkowe równanie reakcji chemicznej pozwalającej na odróżnienie minerałów:

Zadanie 13.

Na wykresie przedstawiono wydajność reakcji otrzymywania amoniaku w zależności od warunków prowadzenia reakcji



Zadanie 13.1. (1 pkt) [I] R – 4.5

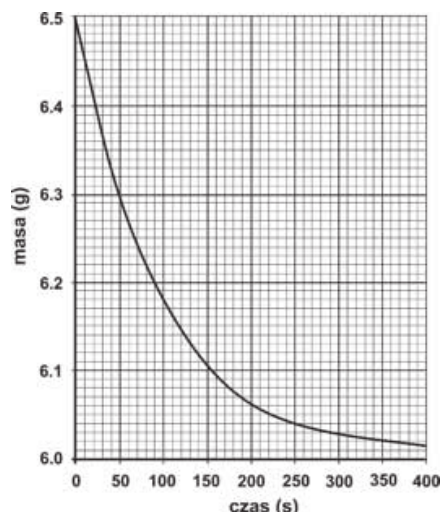
Przeanalizuj wykres i oceń jaki wpływ na wydajność reakcji ma zmiana ciśnienia i temperatury w zakresach podanych na wykresie.

Zadanie 13.2. (2 pkt) [I, II] R – 4.6

Do reaktora wprowadzono 1 mol azotu i 3 mole wodoru. Proces syntezy amoniaku prowadzono w temperaturze 300 °C i pod ciśnieniem 60 MPa. Podaj molowy skład mieszaniny poreakcyjnej.

Zadanie 14.

Uczniowie przeprowadzili doświadczenie mające na celu badanie kinetyki reakcji węglanu wapnia z kwasem chlorowodorowym. Na wykresie przedstawiono zmiany masy próbki węglanu wapnia w czasie.



Zadanie 14.1. (2 pkt) [I, II] R – 1.5

Próbkę zawierającą 6,5 g węglanu wapnia podano reakcji z roztworem kwasu solnego o stężeniu $0,525 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$.

- Oblicz ile $\text{cm}^3 \text{CO}_2$ wydzielilo się po 300 s, przyjmij gęstość $\text{CO}_2 \text{ } d = 1,81 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$.
- Oblicz ile cm^3 kwasu solnego przereagowało w ciągu 300 s od rozpoczęcia reakcji.

Zadanie 14.2. (1 pkt) [I] R – 4.1

Odczytaj z wykresu ubytek masy węglanu wapnia po 200 sekundach i oblicz średnią szybkość reakcji. Wynik podaj w $\text{g} \times \text{s}^{-1}$.

Informacja do zadania 15.

Chlor w warunkach laboratoryjnych można otrzymać w reakcji tlenku manganu(IV) lub manganianu(VII) potasu z stężonym kwasem solnym.

Zadanie 15. (3 pkt) [II, III] R – 7.1, 7.7

Zaproponuj metodę otrzymywania chlorku miedzi(II) w warunkach laboratoryjnych.

- podkreśl wybrane odczynniki z przedstawionych poniżej:

drut miedziany, manganian(VII) potasu, stężony kwas chlorowodorowy, rozcieńczony kwas siarkowy(VI), roztwór wodorotlenku potasu, woda destylowana

- opisz w punktach przebieg doświadczenia chemicznego

- napisz w formie jonowej skróconej równanie reakcji otrzymywania chloru

Zadanie 16. (2 pkt) [II] R – 1.4, 9.5

Cząsteczka pewnego węglowodoru o masie $9,3 \times 10^{-23} \text{ g}$ zawiera 85,7% mas. węgla.

- Ustal wzór sumaryczny tego związku.
- Podaj wzory półstrukturalne dwóch izomerów wiedząc,

że wszystkim atomom węgla w cząsteczce przypisuje się hybrydyzację orbitali atomowych sp^3 .

Zadanie 17. (1 pkt) [II] R – 1.1, 1.5

W trzech kolbach o objętości 1 dm^3 znajdują się odpowiednio: 1- CO_2 , 2- N_2O , 3- SO_2 . Ciśnienie we wszystkich kolbach wynosi 1000 hPa, a temperatura 300 K. Oceń prawdziwość zdań.

Zdanie	P/F
Największą masę ma kolba numer 3	
Gazy w kolbach 1 i 2 mają taką samą gęstość	
Wszystkie kolby zawierają taką samą liczbę cząsteczek	

Zadanie 18. (1 pkt) [II] R – 2.3

Pierwiastki bloku d tworzą jony proste na różnych stopniach utlenienia. O jonach Fe^{3+} i Mn^{2+} można powiedzieć, że:

- mają taki sam promień jonowy
- mają taką samą liczbę elektronów niesparowanych
- mają taką samą liczbę protonów
- elektrony drobin Fe^{3+} i Mn^{2+} są rozmieszczone na czterech powłokach elektronowych

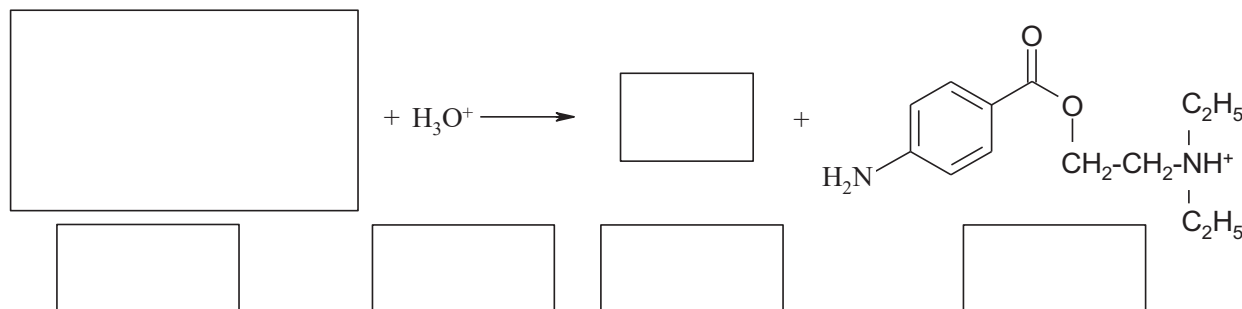
Wybierz prawdziwe stwierdzenie/a.

Zadanie 19. (2 pkt) [II, III] R – 5.3, 5.10

Odważkę alunu glinowo-potasowego ($\text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 24\text{H}_2\text{O}$) o masie 14,22 g przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 500 cm^3 , uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Z tak przygotowanego roztworu pobrano 10 cm^3 i dodano 8 cm^3 roztworu BaCl_2 o stężeniu $1\text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$. Zapisz jonowe równanie reakcji (zapis skrócony). Oblicz masę otrzymanego osadu. Wynik podaj w mg z dokładnością do liczby całkowitej. Zaniebaj hydrolizę soli.

Zadanie 20. (1 pkt) [II] R – 4.8

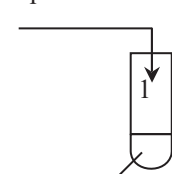
Nowokaina ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$) jest środkiem o miejscowym działaniu znieczulającym. Nie rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonym roztworze wodorotlenku sodu, rozpuszcza się natomiast w rozcieńczonym kwasie solnym. Uzupełnij schemat reakcji przedstawiający przyjęcie pierwszego protonu do cząsteczki nowokainy, stosując konwencję Brönsteda-Lowry'ego. Wskaż sprzężone pary kwas-zasada.



Zadanie 21. (1 pkt) [III] R – 5.9, 5.10

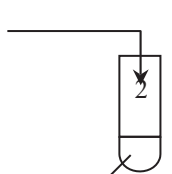
Przeprowadzono trzy doświadczenia. Uzupełnij obserwacje oraz podaj przykład związku X. Schemat doświadczenia:

Papierek uniwersalny



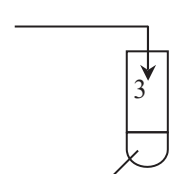
Etanal

X



kwas etanowy + oranż metylowy

roztwór kwasu octowego



świeżo strącony wodorotlenek miedzi(II)

Numer	Obserwacja
1	
2	roztwór zmienił zabarwienie z czerwonego na żółty
3	

Substancją X może być:

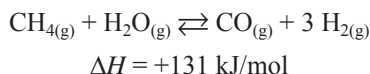
Zadanie 22. (1 pkt) [III] R – [II] R – 3.5

Przypisz orbitalom atomowym **azotu** hybrydyzację (sp^2 , sp^3) w związkach o podanych niżej wzorach.

CH_3ONO_2	HCN	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5CH_2NH_2$

Zadanie 23.

Mieszanina tlenku węgla(II) i wodoru, tzw. gaz syntezowy powstaje w reakcji metanu z parą wodą według równania:



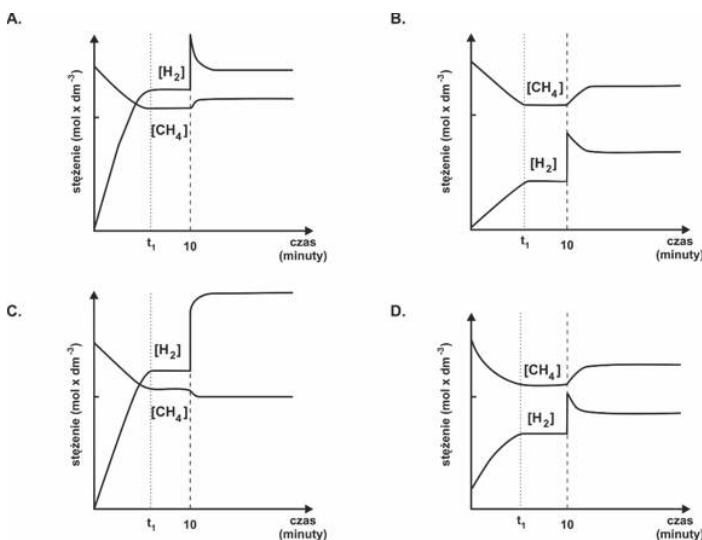
Zadanie 23.1. (1 pkt) [I, II] R – 4.4

Uzupełnij poniższe zdania dotyczące reakcji otrzymywania gazu syntezowego. Wybierz i podkreśl jedno określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Na podstawie efektu energetycznego można stwierdzić, że energia produktów jest (**większa/mniejsza**) od energii substratów. Obniżenie o kilkanaście stopni Celsjusza temperatury mieszaniny gazów będących w stanie równowagi spowoduje (**wzrost/zmniejszenie**) wydajności reakcji. Podwyższenie temperatury układu będącego w stanie równowagi spowoduje (**wzrost/zmniejszenie /nie zmieni**) wartości stałej równowagi tej reakcji.

Zadanie 23.2. (1 pkt) [III] R – 4.6

W reaktorze o objętości 1 dm^3 zmieszano równe liczby moli metanu i wody. Po czasie t_1 ustalił się stan równowagi. Następnie w 10 minutę doświadczenia wprowadzono do mieszaniny równowagowej 0,5 mola wodoru. Wskaż, który z poniższych wykresów przedstawia zmiany stężeń metanu i wodoru w mieszaninie reakcyjnej.



Zadanie 24. (1 pkt) [III] R – 12.10, 9.5

Cząsteczka pewnego optycznie czynnego hydroksykwasu o wzorze sumarycznym $C_5H_{10}O_3$ może występować w postaci 4 izomerów optycznych. Narysuj **wzór** półstrukturalny i podaj jego **nazwę systematyczną**.

Zadanie 25. (2 pkt) [II] P – 2.2

Do probówek 1 i 2 zawierających kwas chlorowodorowy i roztwór chlorku wapnia wprowadzono związek X i zaobserwowano zmętnienie roztworów.

a) Z podanych poniżej związków wybierz i podaj wzór związku X, który został użyty w tym doświadczeniu:

chlorek amonu siarczan(VI) sodu fenol
stearynian sodu heksan-1-ol

Wzór związku:

b) Zapisz jonowe (zapis skrócony) równania reakcji zachodzących w probówkach 1 i 2.

Zadanie 26. (3 pkt) [III] R – 13.1, 13.3, 13.4

a) Dla podanych poniżej związków podaj **nazwy** oraz wpisz stopnie utlenienia zaznaczonych atomów węgla.

Związek A	Związek B

b) Oceń prawdziwość zdań

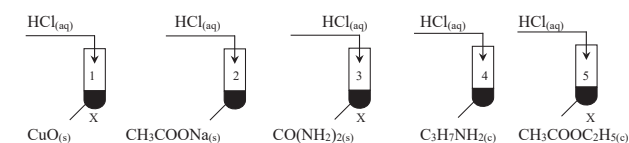
Zdanie	P/F
Związki A i B są izomerami konstytucyjnymi.	
Kwasy powstałe w wyniku hydrolizy kwasowej związków A i B mają właściwości redukcyjne.	
Hydroliza zasadowa związku A prowadzi do otrzymania dwóch soli.	
Produkty hydrolizy kwasowej obu związków reagują z roztworem $FeCl_3$ tworząc fioletowy związek kompleksowy.	

Zadanie 27. (2 pkt) [III] R – 4.6

Do kolby zawierającej 8,88 g bezwodnego 2-metylopropan-1-olu wprowadzono 5,52 g kwasu metanowego oraz niewielką ilość stężonego kwasu siarkowego(VI). Mieszaninę ogrzano do temperatury T i układ utrzymywano w tych warunkach aż do ustalenia się stanu równowagi. Oblicz stałą równowagi reakcji estryfikacji w temperaturze T wiedząc, że wydajność reakcji wynosiła 64%. Wynik podaj z dokładnością do dwóch cyfr znaczących.

Zadanie 28. (2 pkt) [III] R – 8.12, 13.4, 14.3

Przeprowadzono doświadczenia chemiczne zilustrowane poniższym schematem.

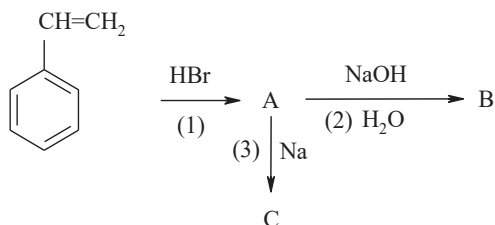


Przeanalizuj przedstawione powyżej doświadczenia i w miejsce kropek wpisz odpowiednie numery tak, aby uzyskać zdanie prawdziwe.

1. Związki o budowie jonowej powstają w doświadczeniach:
2. Reakcje hydrolizy zachodzą w doświadczeniach:
3. Gaz o gęstości większej niż gęstość powietrza otrzymano w doświadczeniu:

Zadanie 29.

Schemat przedstawia wybrane reakcje dla fenyletenu (styrenu).



Zadanie 29.1. (1 pkt) [II] R – 9.9, 9.11

W każdym zdaniu wybierz i podkreśl właściwą informację tak, aby otrzymać zdanie prawdziwe.

Styren reaguje z kwasem bromowodorowym, a reakcję tę zaliczamy do reakcji **addycji/substytucji/eliminacji** o mechanizmie **rodnikowym/elektrofilowym/nukleofilowym**. Związek A reaguje z wodnym roztworem wodorotlenku sodu, a reakcję tę zaliczamy do reakcji **addycji/substytucji/eliminacji** o mechanizmie **rodnikowym/elektrofilowym/nukleofilowym**.

Zadanie 29.2. (1 pkt) [II] R – 9.9

Otrzymanie węglowodoru o większej liczbie atomów węgla niż w cząsteczce związku wyjściowego może być realizowane w reakcji odpowiedniej fluorowcopochodnej węglowodoru z metalicznym sodem (reakcja Wurtza). Napisz wzór półstrukturalny związku C otrzymanego w przemianie numer 3.

Zadanie 29.3. (1 pkt) [II] R – 7.7, 9.5, 9.16

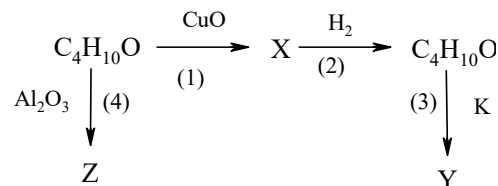
Oceń czy umieszczone w tabeli informacje są prawdziwe. Wpisz Tak lub Nie w odpowiedniej kolumnie.

Zdanie	Tak/Nie
W związkach A i B sześciu atomom węgla można przypisać hybrydyzację sp^2 , a dwóm hybrydyzację sp^3 .	
Fenyleten może ulegać reakcji polimeryzacji.	
Związek B w reakcji z $K_2Cr_2O_7$ w środowisku kwaśnym będzie pełnił funkcję reduktora, a roztwór po reakcji przyjmie zabarwienie żółte.	
Związki A i C mogą występować w postaci stereoisomerów.	

Informacja do zadania 30

Związek o wzorze sumarycznym $C_4H_{10}O$ jest alkoholem w cząsteczce, którego jednemu atomowi węgla można

przypisać stopień utlenienia 0. Związek ten poddano przemianom przedstawionym na schemacie:



Zadanie 30.1. (1 pkt) [I, II] R – 10.1, 10.3, 10.5

Podaj wzory półstrukturalne związków X i Y

Związek X	Związek Y

Zadanie 30.2. (2 pkt) [II] R – 10.3

Trwałość cząsteczek związków powstałych w wyniku eliminacji wody z alkoholi wzrasta wraz z ilością grup alkilowych przy wiązaniu podwójnym.

Narysuj wzory wszystkich izomerów łańcuchowych związku Z, które mogą powstać w wyniku reakcji 4 i zaznacz izomer o **najmniejszej trwałości**.

Zadanie 30.3. (1 pkt) [II] R – 10.3

Uzupełnij poniższe zdania tak, aby uzyskać zdanie prawdziwe.

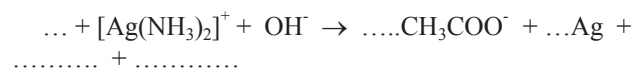
Związek Y wprowadzony do wody wykazuje odczyn, ponieważ

Związek X ma temperaturę wrzenia **wyższą/nizszą/taką samą** niż alkohol poddany przemianom, ponieważ

Zadanie 31. (2 pkt) [II] R – 6.1, 11.4

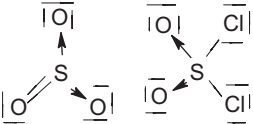
Uzupełnij zapis jonowego równania reakcji etanolu z wodorotlenkiem diaminasrebra(I) ($[Ag(NH_3)_2]OH$). Współczynniki stechiometryczne dobrać metodą bilansu jonowo-elektronowego:

Równanie jonowe procesu utleniania i reakcji:



Równanie procesu utleniania:

Równanie procesu redukcji:

Nr zadania	Prawidłowe rozwiązanie	Punktacja
1	Symbol pierwiastka – Zn Numer okresu – 4 Numer grupy – 12 Wzór tlenku – ZnO Charakter chemiczny tlenku – amfoteryczny	1 pkt. za poprawne wypełnienie wszystkich pól tabeli
2	A – HF, B – NH ₃ , C – CH ₄ , D – H ₂ O	2 pkt. za poprawne wypełnienie czterech pól tabeli 1 pkt. za poprawne wypełnienie trzech pól tabeli
3	 Cząsteczkę SOCl₂ możemy zaliczyć do cząsteczek polarnych. W cząsteczce SO₃ wszystkie atomy leżą w jednej płaszczyźnie. Stopień utlenienia siarki w SO₂Cl₂ wynosi VI. Wiązanie π występuje w cząsteczce SO₃. <i>(Od redakcji: przedstawione wzory spotykane są w starszych podręcznikach, trzy wiązania S-O w SO₃ są równocenne o rzędach pomiędzy 1 i 2, a zatem trudne do przedstawienia w postaci wzorów Lewisa; wiązania koordynacyjne są formalizmem niekoniecznym po uwzględnieniu możliwości tworzenia wiązań d_π-p_π z udziałem orbitali d atomu siarki, co pozwala na przekroczenie oktetu elektronowego)</i>	1 pkt.za dwa poprawne wzory Lewisa związków siarki 1 pkt. za poprawne wypełnienie tekstu
4	$n_{\text{Na}^+} = 0,2 \text{ mol}$, $n_{\text{Ba}^{2+}} = 0,4 \text{ mol}$, $n_{\text{NH}_4^+} = 0,4 \text{ mol}$, $n_{\text{Ag}^+} = 0,2 \text{ mol}$, $n_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ mol}$, $n_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 \text{ mol}$, $n_{\text{NO}_3^-} = 2 \cdot 0,4 + 0,2 = 1 \text{ mol}$ Odpowiedź: jon o największym stężeniu: NO₃⁻ (anion azotanowy(V)) $C = 1 \text{ mol/dm}^3$	1 pkt. za poprawne obliczenia i wynik z jednostką
5	<u>można</u> Po dodaniu kwasu octowego do roztworów badanych substancji tylko w przypadku chlorku sodu nie zaobserwujemy widocznych zmian (identyfikacja NaCl). Zarówno wodorowęglan sodu, jak i wodorowęglan amonu reagują z octem. W reakcji wydzielą się bezbarwny gaz. Po ogrzaniu roztworów obu wodorowęglanów wyczuwalny jest charakterystyczny zapach amoniaku w jednej z nich. Potwierdzi to jednoznacznie obecność wodorowęglanu amonu.	1 pkt. za poprawny wybór odpowiedzi i dobre uzasadnienie
6	$\text{NaOH} + \text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{RCOOH}} = n_{\text{NaOH}}$ $C_K \cdot V_K = C_Z \cdot V_Z$ $C_K \cdot \frac{C_Z \cdot V_Z}{V_K} = \frac{20,08 \cdot 0,012}{25} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ $C_{\text{H}^+} = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ $K_a = \frac{(4,2 \cdot 10^{-4})^2}{0,01 - 4,3 \cdot 10^{-4}} = \frac{17,64 \cdot 10^{-8}}{0,00958} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ Odp: kwas etanowy	1 pkt. za poprawne obliczenia 1 pkt. za poprawną nazwę kwasu
7	1 – Pb(NO ₃) ₂ , 2 – Al(NO ₃) ₃ , 3 – NH ₄ NO ₃ , 4 – Ba(NO ₃) ₂	2 pkt. za wpisanie 4 poprawnych wzorów 1 pkt. za wpisanie 3 poprawnych wzorów
8	Roztwór A $\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$ $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{HI}} = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ Roztwór B $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$ $K = \frac{x^2}{0,2 - x}$ $\Delta = 5,04 \cdot 10^{-4}$ $\sqrt{\Delta} = \sqrt{0,2245}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0109 \text{ mol/dm}^3$ $\text{pH} = -\log = 1,96$	1 pkt.za poprawne obliczenie stężenia H₃O⁺ w roztworze HI 2 pkt. za poprawne obliczenie stężenia H₃O⁺ i pH roztworu HF
9	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_2 \xrightarrow{\text{I}} \text{N}_2 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	1pkt. za poprawnie napisanie równania reakcji
10	a) probówka 1 – NaOH probówka 2 – H ₂ SO ₄ probówka 3 – HNO ₃ probówka 4 – HCl b) $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2$	1 pkt. za poprawnie wybrane wzory 1pkt. za poprawnie napisane równanie reakcji

11	Zlewka z H ₂ SO ₄ : Masa roztworu wzrosła, ponieważ stężony kwas siarkowy(VI) ma właściwości higroskopijne. Stężenie kwasu zmalało. Zlewka z NaOH: Masa roztworu wzrosła, ponieważ roztwór pochłoniął tlenek węgla (IV) z powietrza, który przereagował z zasadą sodową. Stężenie zasady zmalało.	Po 1 pkt. za poprawny opis zmiany masy i stężenia w każdej zlewce
12	Wzór wybranego odczynnika: HCl Obserwacje pozwalające odróżnić minerały: po dodaniu HCl do kredy mieszanina pieni się. Po dodaniu HCl do gipsu – brak objawów CaCO ₃ + 2 HCl → CaCl ₂ + H ₂ O + CO ₂	1 pkt. za wybór właściwego odczynnika i poprawne obserwacje 1 pkt. za poprawnie napisane równanie reakcji
13.1	Wraz ze wzrostem temperatury wydajność reakcji maleje. Wraz ze wzrostem ciśnienia wydajność reakcji rośnie.	1 pkt. za dwa poprawne wnioski
13.2	Przykład obliczeń dla wydajności reakcji 74%. $\begin{array}{ccc} n_{\text{pocz}} & 1 & 3 & 0 \\ & \text{N}_2 + 3\text{H}_2 & \rightleftharpoons & 2\text{NH}_3 \\ n_{\text{row}} & 1-0,74 & 3-2,22 & 1,48 \end{array}$ Odp. n _{N₂} = 0,26 mol, n _{H₂} = 0,78 mol, n _{NH₃} = 1,48 mol	2 pkt. za poprawną metodę i wyniki 1 pkt. za prawidłową metodę
14.1	a) Δm _{CaCO₃} = 0,47 g CaCO ₃ + 2HCl → CaCl ₂ + H ₂ O + CO ₂ 100g	

22	od lewej: sp^2 , sp , sp^2 , sp^3	1 pkt. za prawidłowe wypełnienie tabeli
23.1	większa, zmniejszenie, wzrost	1 pkt. za prawidłowe wszystkie podkreślenia
23.2	A	1 pkt. za prawidłowe wskazanie wykresu
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ kwasy 3-hydroksy-2-metylobutanowy	1 pkt. za prawidłowy wzór i nazwę systematyczną
25	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ $2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$	2 pkt. za prawidłowy wzór i prawidłowo napisane równania reakcji 1 pkt. za prawidłowy wzór lub prawidłowo napisane równania reakcji
26	a) związek A – etanian fenylu/octan fenylu związek B – metanian fenylometylu/mrówczan benzylu b) P, F, P, F	Po 1 pkt. za prawidłowo podane nazwy związków i poprawne podane stopnie utlenienia 1 pkt. za prawidłowe ocenienie prawdziwości zdań
27	$n_{\text{HCOOH}} = 0,12 \text{ mol}$ n_p 0,12 0,12 $\begin{array}{c} \text{HCOOH} + \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{HCOOCH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ n_r 0,043 0,043 0,077 0,077 $K = \frac{(0,077)^2}{(0,043)^2} = \frac{0,005929}{0,001849} = 3,2$	2 pkt. za prawidłową metodę i prawidłowy wynik 1 pkt. za prawidłową metodę
28	1. - 1, 2, 3, 4 2. - 3, 5 3. - 3	2 pkt. za prawidłowe 3 uzupełnienia 1pkt. za prawidłowe 2 uzupełnienia
29.1	addycji, elektrofilowym, substytucji, nukleofilowym	1 pkt. za prawidłowe podkreślenia
29.2		1 pkt. za prawidłowy wzór
29.3	Tak, Tak, Nie, Tak	1 pkt. za prawidłową ocenę wszystkich zdań
30.1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OK} \end{array}$ Związek X Związek Y	1 pkt. za dwa prawidłowe wzory
30.2	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	1 pkt. za narysowanie wzorów 1 pkt. za wskazanie odpowiedniego wzoru
30.3	Związek Y wprowadzony do wody wykazuje odczyn zasadowy , ponieważ ulega hydrolizie anionowej . Związek X ma temperaturę wrzenia niższą niż alkohol podany przemianom, ponieważ nie tworzy wiązań wodorowych .	1 pkt. za poprawne uzupełnienie i wskazanie
31	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ równanie procesu utlenienia: $\text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ równanie procesu redukcji: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	1 pkt. za prawidłowe uzgodnienie równania jonowego 1 pkt. za prawidłowo napisane równania procesów utleniania i redukcji



ENERGYLANDIA

WYCIECZKA SZKOLNA

Energylandia to najnowocześniejszy Park Rozrywki w Polsce znajdujący się w miejscowości Zator, w województwie małopolskim. Jego powierzchnia to 26 hektarów. Znajdziemy tu aż 70 atrakcji zlokalizowanych w 4 strefach. Jeden bilet do tego wspaniałego miejsca daje możliwość nielimitowanej zabawy przez cały dzień.

PROSTA ORGANIZACJA

Jeden bilet upoważnia do skorzystania ze wszystkich atrakcji bez ograniczeń przez cały dzień. Uczniowie w ramach biletu otrzymają także wejście do strefy Water Park i Tropical Fun oraz bezpłatny poczęstunek, zaś opiekunowie za bilet wstępu zapłacą symbolicznie 1 zł. Parking dla autokarów jest bezpłatny, a rezerwację wycieczki można dokonać telefonicznie.

BEZPIECZEŃSTWO

Mimo wielu hektarów ENERGYLANDIA to najbezpieczniejsze miejsce na wycieczkę szkolną. Cały obiekt jest zamknięty, a dzieci mogą opuścić go tylko w towarzystwie opiekuna. Dzieci, które nie osiągnęły wzrostu i wieku wymaganego regulaminem atrakcji, nie zostaną na nią wpuszczone. Dlatego nauczyciele i opiekunowie mogą być spokojni o ich bezpieczeństwo nawet w czasie wolnym. Park stosuje najwyższe normy bezpieczeństwa. Wyspecjalizowana i przeszkolona kadra dba o najwyższą jakość świadczonych usług. Warto dodać że wszystkie atrakcje są zupełnie nowe i posiadają stosowne atesty, dzięki czemu wyróżniają się najwyższymi standardami i normami bezpieczeństwa.

ZABAWA DLA WSZYSTKICH



Atrakcje dostosowane są do wszystkich grup wiekowych, począwszy od najmłodszych przedszkolaków, do których dyspozycji jest piękna strefa Bajkolandia. Uczniów szkół podstawowych zachwyci strefa Familijna z ogromną ilością atrakcji wodnych i interaktywnych, a dla nieco starszej młodzieży gimnazjalnej i licealnej mocne wrażenia i doskonałą zabawę zapewnią najnowocześniejsze Roller Coastery w strefie Ekstremalnej.

Dla wszystkich dostępna jest również strefa wodna Water Park i Tropical Fun oraz niezwykle ciekawe widowiska, musicale i pokazy edukacyjne.



POKAZY

Poza atrakcjami w Parku Rozrywki zobaczyć można spektakularne pokazy kaskaderskie przy użyciu sportowych samochodów, motocykli jak i rowerów BMX w wydzielonej strefie Extreme. Na najmłodszych czekają teatryki, znów dla młodzieży i całych rodzin Park przygotował musicale, gdzie na deskach aż 4 scen widowiskowych w teatrach i amfiteatrach występują wspaniali tancerze, akrobaci oraz cyrkowcy prezentujący także piorunujące show z użyciem ognia i pirotechniki. Głodni wrażeń mogą odwiedzić Planetarium, w którym obejrzą audiowizualne pokazy w technologii 3D o różnej tematyce.

WATER PARK

Ogromny odkryty park wodny z kilkunastoma zjeżdżalniami i atrakcjami dla każdej grupy wiekowej da ochłodę w upalne dni.

Nad bezpieczeństwem uczniów czuwają tam wyspecjalizowani ratownicy.

Dla lubiących odpoczynek Park oferuje bezpłatne parasole i leżaki.



INFORMACJE PRAKTYCZNE

Park Rozrywki Energylandia, Aleja 3 Maja 2, 32 - 640 Zator

Więcej informacji: 33/486-15-00, grupy@energylandia.pl

WWW.ENERGYLANDIA.PL

50. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Bratysława i Praga, 19-29 lipca 2018 r.

Marek Orlik, Janusz Stępiński

ZADANIA LABORATORYJNE

Odczynniki

Do wszystkich zadań

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS
Dejonizowana woda w: Tryskawka z wodą (na stanowisku) Plastikowa butelka (na stanowisku) Plastikowy kanister (pod wyciągiem)	Water	Nieszkodliwy

Do zadania P1

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS
Etanol, 100 cm ³ w tryskawce (na stanowisku)	Ethanol	H225, H319
2-Acetonafon: ok. 0,002 g w szklanej fiołce, wzorec dla TLC 0,500 g w szklanej fiołce	Standard A Reactant A	H302, H315, H319, H335, H411
2,4-Dinitrofenylohydrazyna, zawierająca 33% (w/w) wody, 0,300 g w szklanej fiołce	DNPH	H228, H302
Roztwór wybielacza, zawierający 4,7% NaClO, 13,5 cm ³ w butelce z ciemnego szkła	Bleach	H290, H314, H400
Octan etylu, 15 cm ³ w butelce z ciemnego szkła	EtOAc	H225, H319, H336
Eluent dla cienkowarstwowej chromatografii, heksan/octan etylu 4:1 (v/v), 5 cm ³ w butelce z ciemnego szkła	TLC eluent	H225, H304, H315, H336, H411 ¹
5% Na ₂ CO ₃ , wodny roztwór, 20 cm ³ w plastikowej butelce	5% Na ₂ CO ₃	H319
20% wodny roztwór HCl, 15 cm ³ w plastikowej butelce	20% HCl	H290, H314, H319, H335 i inne

Do zadania P2

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS ¹
8 mmol dm ⁻³ luminol w 0,4 mol dm ⁻³ wodnym roztworze NaOH, 50 cm ³ w plastikowej butelce	Luminol in NaOH	H290, H315, H319
2,00 mmol dm ⁻³ wodny roztwór CuSO ₄ , 25 cm ³ w plastikowej butelce	Cu	Nieszkodliwy
2,00 mol dm ⁻³ wodny roztwór H ₂ O ₂ , 12 cm ³ w małej plastikowej butelce	H ₂ O ₂ conc.	H302, H315, H318
0,100 mol dm ⁻³ wodny roztwór chlorowodoru cysteiny, 12 cm ³ w małej plastikowej butelce	Cys conc.	Nieszkodliwy
Woda, 50 cm ³ w plastikowej butelce	Water	Nieszkodliwy

Do zadania P3

Odczynniki	Oznaczone jako	Ocena szkodliwości GHS ¹
Próbka wody mineralnej, 400 cm ³ w butelce plastikowej (na stanowisku)	Sample	Nieszkodliwy
Roztwór 3 mol dm ⁻³ NH ₄ Cl / 3 mol dm ⁻³ NH ₃ w wodzie, 15 cm ³ w plastikowej butelce	Buffer	H302, H319, H314, H400
Stały NaCl, 10 g w plastikowej butelce	NaCl	H319
Czerń eriochromowa T, mieszanina ze wskaźnikiem w plastikowej butelce	EBT	H319
Błękit bromotymolowy, roztwór wskaźnika w plastikowej butelce	BTB	H302, H315, H319
Mianowany roztwór 5,965 × 10 ⁻³ mol dm ⁻³ etylenodiaminotetraoctanu disodu, 200 cm ³ w plastikowej butelce (na stanowisku)	EDTA	H302, H315, H319, H335
Mianowany roztwór 0,2660 mol dm ⁻³ NaOH, 250 cm ³ w plastikowej butelce (na stanowisku)	NaOH	H314
Silnie kwasowa żywica kationowymienna, w formie H ⁺ , 50 cm ³ napęczniałego materiału przemysłowego wodą dejonizowaną w plastikowej butelce	Catex	H319

Wypożyczenie

Do wszystkich zadań

Sprzęt wspólny	Ilość
Chusteczki bibułowe	1 pudełko na 2–4 osoby
Koszyk na odpady papierowe (bibułowe) (na stanowisku, w pobliżu zlewu)	1 na 4
Rękawiczki nitrylowe (pod wyciągiem)	1 pudełko na laboratorium
Sprzęt osobisty	Ilość
Okulary ochronne	1
Statyw do pipet (na stanowisku)	1
Gruszka do pipet	1
Zlewka szklana, 100 cm ³ , zawierająca: pręt szklany, plastikową łyżeczkę, łopatkę metalową, szczypczyki, marker, ołówek, linijkę	po 1 sztuce

Do zadania P1 (w białym koszyku, jeśli nie zaznaczono inaczej)

Sprzęt wspólny	Ilość
Lampa UV (pod wyciągiem)	1 na do 12 osób
Źródło podciśnienia (plastikowy wąż próżniowy z zaworem, na stanowisku)	1 na 2 osoby
Sprzęt osobisty	Ilość
Mieszadło z ogrzewaniem (na stanowisku) z: sondą temperaturową, krystalizatorem z metalowym spinaczem	po 1 sztuce
Statyw laboratoryjny (na stanowisku) z: z przymocowaną małą łapą z przymocowaną dużą łapą	po 1 sztuce
Plastikowa butelka na odpady organiczne (Organic waste) (na stanowisku)	1
Pierścień metalowy otwarty	1
Kolba okrągłodenna, 50 cm ³ , z mieszadłem magnetycznym	1
Cylinder miarowy, 10 cm ³	1
Chłodnica zwrotna	1
Rozdzielacz, 100 cm ³ , z korkiem	1
Kolba Erlenmeyera bez szlif, 50 cm ³	1
Kolba Erlenmeyera bez szlif, 25 cm ³	1
Kolba Erlenmeyera ze szlifem, 50 cm ³	1
Lejek szklany	1
Kolba ssawkowa, 100 cm ³	1
Łącznik gumowy do lejka do sączenia	1
Lejek z filtrem ze spiekanego szkła, porowatość S2 (biała etykieta)	1
Lejek z filtrem ze spiekanego szkła, porowatość S3 (pomarańczowa etykieta)	1
Zlewka szklana, 50 cm ³ , przykryta szalką Petriego	1
Szklana zlewka, 150 cm ³	1
Kapilara do nanoszenia próbek TLC, z podziałką, 5 ml	3
Zamykana torebka z 5 papierkami wskaźnikowymi pH i jedną skalą pH	1

Zamykana torebka z 2 płytkami TLC	1
Pipeta Pasteura szklana	4
Gruszka gumowa “smoczek”	1
Buteleczka szklana oznaczona jako Student code B do produktu reakcji haloformowej	1
Buteleczka szklana oznaczona jako Student code C do produktu reakcji z odczynnikiem Brady’ego.	1

Do zadania P2

Sprzęt osobisty	Ilość
Stoper	1
Cyfrowy termometr i kartka z jego stałą kalibracyjną	1
Kolba miarowa, 50 cm ³	1
Pipeta jednomiarowa, 5 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	1
Pipeta z podziałką, 5 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	3
Pipeta z podziałką, 1 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	2
Butelka plastikowa oznaczona jako H₂O₂ dil. – do rozcieńczonego roztworu podstawowego H ₂ O ₂ , 50 cm ³	1
Butelka plastikowa oznaczona jako Cys dil. – do rozcieńczonego roztworu chlorowodoru cysteiny (cysteine.HCl), 50 cm ³	1
Czarna probówka, 15 cm ³	1
Mała probówka do wirówki, bez zamknięcia, 1,5 cm ³	1
Zlewka plastikowa, 25 cm ³	1
Kolba Erlenmeyera, 100 cm ³	1

Do zadania P3

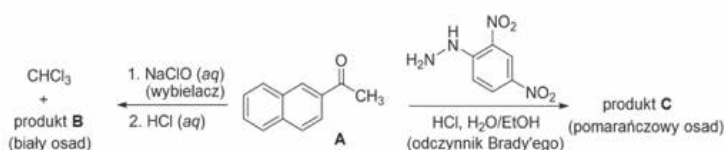
Sprzęt osobisty	Ilość
Statyw laboratoryjny (na stanowisku) z: kartką białego papieru łapą do biurety biurety, 25 cm ³	Po 1 sztuce
Pipeta jednomiarowa, 50 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	1
Pipeta jednomiarowa, 10 cm ³ (na stanowisku, w statywie na pipety)	1
Lejek szklany	1
Cylinder miarowy, 5 cm ³	1
Kolba do miareczkowania (kolba o płaskim dnie), 250 cm ³	2
Kolba Erlenmeyera, 250 cm ³	1
Lejek z filtrem ze spiekanego szkła, porowatość S1 (niebieska etykieta)	1
Zlewka szklana, 100 cm ³	2
Zlewka szklana, 250 cm ³	1
Pipeta Pasteura plastikowa, mała średnica nóżki, bez podziałki	2
Pipeta Pasteura plastikowa, duża średnica nóżki, z podziałką	1
Zamykana torebka z 5 papierkami wskaźnikowymi pH i jedną skalą pH	1
Zamykana torebka z 5 paskami bibuły filtracyjnej (absorbującej)	1
Butelka plastikowa “ Waste catex ” (na stanowisku)	1

Zadanie P1. Reakcja haloformowa z wybielaczem

Próby charakterystyczne służą w chemii organicznej do identyfikacji grup funkcyjnych w nieznanach związkach. W tym zadaniu należy przeprowadzić dwie przykładowe reakcje charakterystyczne w skali preparatywnej z (2-naftylo)etanonem (**A**, 2-acetonafton):

Reakcja haloformowa jest próbą charakterystyczną dla metyloketonów. Polega ona na reakcji z wodnym roztworem halogenianu(I) w środowisku zasadowym, w wyniku której powstają: kwas karboksylowy (produkt **B**) oraz haloform (trihalometan).

W wyniku reakcji grupy karbonylowej w aldehydzie albo ketonie z odczynnikami Brady'ego (kwaśny roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny) tworzy się pomarańczowy osad hydrazoneu (produkt **C**).



P1.1 Narysuj wzory związków (produktów) **B** oraz **C**.

Uwagi:

Ocena końcowa będzie uwzględniała wartości R_f związków **A** i **B** obliczone na podstawie wykonanej płytki TLC (płytki 1) oraz jakości i ilości przekazanych do oceny związków **B** i **C**.

Jakość otrzymanych przez Ciebie produktów będzie oceniana na podstawie płytki TLC i temperatur topnienia.

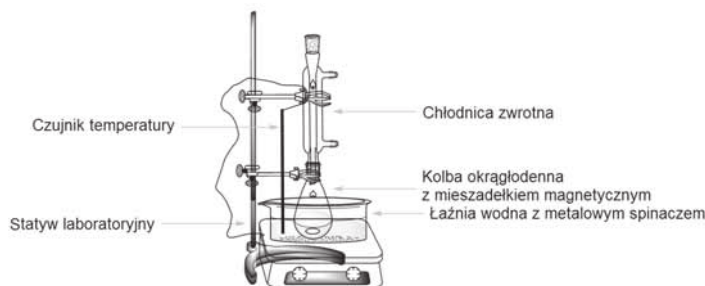
Ilość dostarczonego roztworu podchlorynu [chloranu(I)] jest niewystarczająca do przeprowadzenia całego związku **A** w produkt **B**. Masz za zadanie odzyskać nieprzereagowany substrat **A** za pomocą ekstrakcji kwasowo-zasadowej i wydzielić go po reakcji z odczynnikami Brady'ego w postaci hydrazoneu **C**. Ocenie będzie podlegała łączona wydajność produktów **B** i **C**.

Przepis wykonawczy

I. Reakcja haloformowa

- Włącz mieszadło magnetyczne i ustaw prędkość obrotów na 540 rpm. Zanurz czujnik temperatury w łaźni wodnej prawie do dna, zawieszając przewód na górnej łapie i ustaw temperaturę na 80 °C.
- Przenieś 0,500 g 2-acetonaftonu z naczynka opisanego jako **Reactant A** do kolby okrągłodennej (gruszkowej) o poj. 50 cm³ zawierającej mieszadło magnetyczne. Odmierz 3 cm³ etanolu (z plastikowej tryskawki) do cylindra miarowego i użyj go do przeniesienia ilościowo pozostałości związku **A** do kolby okrągłodennej za pomocą szklanej pipety Pasteura.
- Umieść kolbę okrągłodenną w gorącej łaźni wodnej. Dołącz chłodnicę zwrotną (podłączenie wody nie jest potrzebne) i zabezpiecz jej górną część za pomocą większej łapy nie ściskając zbyt mocno, jak pokaza-

no na Rys. 1. Mieszając doprowadź do rozpuszczenia związku **A**.



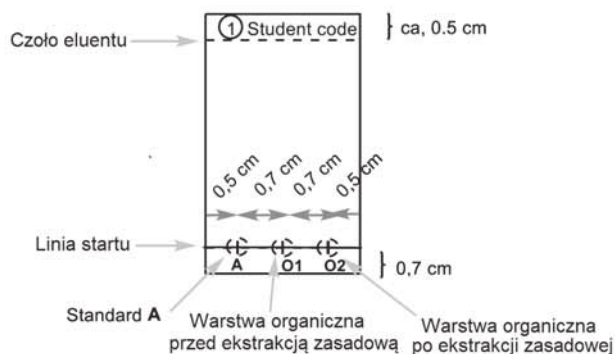
Rys. 1. Zestaw do ogrzewania mieszaniny reakcyjnej na łaźni wodnej.

- Gdy temperatura łaźni osiągnie 75 °C, dodaj powoli roztwór NaClO (**Bleach**) do mieszaniny reakcyjnej przez górny wylot chłodnicy zwrotnej używając małego lejka szklanego. Ogrzewaj mieszaninę reakcyjną w ciągu 60 minut, mieszając i utrzymując w tym czasie temperaturę w przedziale 75 – 80 °C.
- Po tym czasie wyłącz ogrzewanie, poluzuj górną łapę i podnieś kolbę reakcyjną z łaźni wodnej. (Uwaga! Dotykaj tylko łap, ponieważ kolba jest gorąca). Pozostaw mieszaninę reakcyjną na 15 minut w celu ochłodzenia.

II. Dalsze postępowanie z mieszaniną reakcyjną

- Umieść rozdzielacz w metalowym pierścieniu i podstaw kolbę Erlenmeyera bez szlif o poj. 50 cm³. Ochłodzoną mieszaninę reakcyjną przelej za pomocą szklanego lejka do rozdzielacza. Usuń mieszadło magnetyczne z lejka za pomocą szczypiec. Odmierz 5 cm³ octanu etylu (**EtOAc**) i popłucz nim kolbę reakcyjną. Roztwór po płukaniu dodaj do rozdzielacza za pomocą szklanej pipety Pasteura.
- Wykonaj ekstrakcję. Odczekaj, aż warstwy się rozdzielą. Zbierz warstwę wodną do kolby Erlenmeyera bez szlif o poj. 50 cm³. Używając małego lejka szklanego przelej warstwę organiczną przez górną szyjkę rozdzielacza do kolby Erlenmeyera poj. 25 cm³. Zatrzymaj obie warstwy!
- Używając małego lejka przelej warstwę wodną z kolby Erlenmeyera o poj. 50 cm³ z powrotem do rozdzielacza. Odmierz kolejne 5 cm³ octanu etylu i powtórz ekstrakcję (etap II.2). Połącz warstwy organiczne razem w kolbie Erlenmeyera o poj. 25 cm³. Zatrzymaj obie warstwy!
- Przygotuj swoją płytkę TLC. Sprawdź jej stan przed użyciem. Nieużywane uszkodzone płytki będą wymieniane na żądanie bez punktów karnych. Narysuj ołówkiem linię startową i zaznacz punkty do nanoszenia substancji. Napisz na płytce "1" w kółku i Twój numer kodowy na górze płytki jak pokazano na Rys. 2. Rozpuść otrzymaną próbkę 2-acetonaftonu w naczynku (**Standard A**) w ok. 2 cm³ etanolu (około jednej pełnej szklanej pipety Pasteura). Zaznacz trzy pozycje plamek i podpisz je jako **A**, **O1**, i **O2**. Nanieś 1 cm³ (jedna kre-

ska na 5 cm³ kapilarze) standardu **A** i połączone fazy organiczne z etapu II.3 (**O1**). Plamkę **O2** dodasz później.



Rys. 2. Instrukcja przygotowania płytki TLC.

5. Połączone warstwy organiczne poddaj dwukrotnej ekstrakcji z 5% Na₂CO₃ używając za każdym razem 5 cm³ roztworu Na₂CO₃. Zbierz warstwę wodną do tej samej kolby Erlenmeyera o poj. 50 cm³ bez szlifów zawierającą warstwę wodną z pierwszej ekstrakcji.
6. Przemij warstwę organiczną w rozdzielaczu za pomocą 5 cm³ dejonizowanej wody. Dodaj tę warstwę wodną do połączonych wodnych ekstraktów. Wlej warstwę organiczną (**O2**) przez górną szyjkę rozdzielacza do kolby Erlenmeyera o poj. 50 cm³ ze szlifem. Nanieś 1 cm³ roztworu **O2** na Twoją płytkę TLC przygotowaną w etapie II.4 (Płytką 1).
7. Wykonaj analizę TLC. Do zlewki poj. 50 cm³ wlej ok. 2 cm³ roztworu "TLC eluent". Włóż płytkę, przykryj szalką Petriego i rozwiń płytkę aż eluent dojdzie do ok. 0,5 cm od górnego brzegu płytki. Wyciągnij płytkę za pomocą szczypec, zaznacz linię frontu eluentu i wysusz płytkę na powietrzu. Wstaw płytkę TLC pod lampę UV pod wyciągiem. Zaznacz ołówkiem wszystkie widoczne plamki i oblicz wartości R_f związku **A** i produktu **B**. Włóż swoją płytkę TLC do plastikowej torebki.

Uwaga 1: Związek **B** może tworzyć "ogon" na płycie TLC. Dlatego unikaj naniesienia zbyt dużej ilości próbki.

Uwaga 2: W niektórych przypadkach w pozycjach **O1** i **O2** – połączonych faz organicznych – mogą być widoczne dwie dodatkowe plamki produktów ubocznych o bardzo małej intensywności. W takim przypadku oblicz wartość R_f plamki(ek) o największej intensywności.

Uwaga 3: Jeżeli warstwa organiczna **O2** ciągle zawiera oba związki, materiał wyjściowy **A** i produkt **B**, należy powtórzyć ekstrakcję z roztworem Na₂CO₃ i wodą (etapy II.5 i II.6). W takim przypadku wykonaj i oddaj do oceny drugą płytkę TLC po powtórnej ekstrakcji (Płytką 2), nanesząc tylko związek **A** i warstwę organiczną **O2**. Zaznacz numer „2” w kółku i Twój numer kodowy na górze płytki TLC. Użyj nowej porcji eluentu do rozwinięcia Płytki 2.

P1.2 Odpowiedz na następujące pytania odnośnie do Twojej(ich) płytki(ek). Na Płytkę 1 oblicz wartości

R_f standardu **A** i produktu **B**. Wyniki podaj z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.

Na podstawie analizy TLC, Twoja warstwa organiczna O1 zawiera:		
	TAK	NIE
Materiał wyjściowy A	☐	☐
Produkt B	☐	☐
Na podstawie analizy TLC, Twoja końcowa warstwa organiczna O2 zawiera:		
	TAK	NIE
Materiał wyjściowy A	☐	☐
Produkt B	☐	☐
Obliczenie wartości $R_f(A)$		
$R_f(A) =$		
Obliczenie wartości $R_f(B)$		
$R_f(B) =$		

III. Reakcja z odczynnikiem Brady'ego

Uwaga: Używaj rękawic! Odczynnik Brady'ego brudzi skórę i wszystkie powierzchnie. Zmywaj jakiegokolwiek plamy natychmiast etanolem! Zmieniaj rękawice, jeśli potrzeba.

6. Przygotuj łaźnię wodną ogrzaną do 80 °C. Umieść mieszadło magnetyczne w kolbie Erlenmeyera o poj. 50 cm³ ze szlifem zawierającą warstwę organiczną **O2** z etapu II.6 i dodaj 0,300 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny (**DNPH**). W cylindrze miarowym odmierzone 10 cm³ etanolu. Za pomocą szklanej pipety Pasteura popłucz naczynko szklane 5 x 2 cm³ etanolem, aby przenieść ilościowo całą **DNPH** do kolby Erlenmeyera. Umieść kolbę Erlenmeyera w gorącej łaźni wodnej, przyłącz chłodnicę zwrotną (podobnie jak na Rys. 1) przemij etanolem. Przez górę chłodnicy, używając lejka dodaj 3 cm³ 20% HCl i mieszaj zawartość kolby w 80 °C w ciągu 2 minut. Zaczynają się tworzyć drobne pomarańczowe kryształy produktu **C**. Po tym czasie wyłącz ogrzewanie. Podnieś kolbę reakcyjną ponad łaźnię wodną (**Uwaga!** Dotykaj tylko łap, ponieważ kolba jest gorąca). Pozostaw mieszaninę reakcyjną na 15 minut w celu ochłodzenia, a następnie umieść ją w łaźni z zimną wodą (przygotowaną z zimnej wody kranowej w zlewce poj. 150 cm³).

IV. Wyizolowanie produktów

1. Sprawdź pH połączonych warstw wodnych z etapu II.6. W celu zakwaszenia dodaj ostrożnie roztwór 20% HCl mieszając bagietką szklaną (ok. 2 cm³ roztworu HCl powinno wystarczyć) do pH ok. 2 (sprawdź pH za pomocą papierków wskaźnikowych). Tworzy się biały osad produktu **B**.
2. Zestaw układ do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (Rys. 3) używając lejka ze szkła porowatego (lejek Schotta) o porowatości **S2** (z białą naklejką) i umieść go w statywie laboratoryjnym za pomocą małej łapy. Połącz kolbę ssawkową ze źródłem podciśnienia. Wlej zawieszinę produktu **B** (etap IV.1) do lejka ze spiekami, poczekaj aż osad opadnie i wtedy ustaw kran w pozy-

cji ssania (otwórz zawór). *Uwaga:* powiadom asystenta przed podłączeniem ssania i po jego zakończeniu! Przemij osad dwa razy porcjami po 6 cm³ wody dejonizowanej, aż pH wycieku wyniesie ok 6. Pozostaw ssanie na 5 minut w celu podsuszenia produktu. Odłącz źródło podciśnienia. Za pomocą metalowej łopatkı przenieś biały produkt B do szklanego naczynka oznaczonego „**Student code B**” i pozostaw je odkryte na stole do wysuszenia. Przesącz wodny wylej do zlewu, a kolbę ssawkową umyj.

Uwaga: Uważaj, aby nie zdrapać spiekaneę szkła do Twojego produktu!



Rys. 3. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

3. Zestaw układ do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem używając lejka ze szkła porowateęo o porowatości S3 (z pomarańczową naklejką), podobnie jak w etapie IV.2. Wlej zawiesinę produktu C (etap III) do lejka, odczekaj chwilę i ustaw kran na ssanie (otwórz zawór). NIE mieszaj ani NIE skrob osadu łopatką w czasie filtrowania i przemywania, ponieważ osad może przejść przez saczek. Przemij osad trzy razy za pomocą etanolu (3 x 5 cm³, 15 cm³ w sumie) aż krople wycieku wykażą neutralne pH. Pozostaw ssanie na ok. 5 minut. Odłącz kolbę od źródła podciśnienia. Za pomocą metalowej łopatkı przenieś pomarańczowy produkt C do szklanego naczynka oznaczoneęo jako „**Student code C**” i pozostaw je odkryte na stole do wysuszenia. Zebrany przesącz wylej do butelki z napisem „**Organic waste**”.

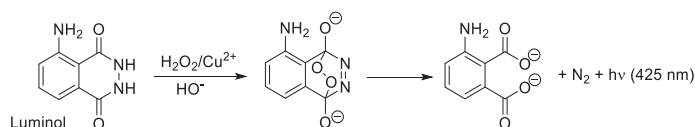
Uwaga: Jeżeli osad przejdzie przez lejek ze spiekaniem, zawiesinę należy przesączyć ponownie. Jeżeli osad ciąęle przechodzi przez lejek poproś asystenta o konsultację.

Asystent na Twojej sali powinien odebrać od Ciebie nastęęujące materiały oraz podpisać Twoją kartę odpowiedzi:

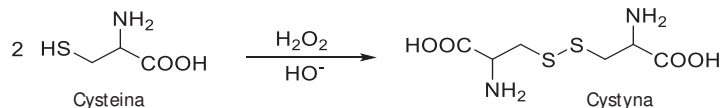
Naczynka szklane oznaczone jako „**Student code B**” oraz „**Student code C**” z Twoimi produktami,
Płytki TLC w zamykanej plastikowej torebce z podanym Twoim numerem kodowym.

Zadanie P2. Świecąca reakcja zegarowa

Luminol jest dobrze znany jako źródło luminescencji. W obecności odpowiedniego katalizatora redoks, np. Cu²⁺, może ulegać reakcji z utleniaczami, najczęściej z H₂O₂, tworząc produkty we wzbudzonych stanach elektronowych, Uwalniają one nadmiarową energię emitując błękitne światło.



Sposób postęępowania może zostać tak zmodyfikowany, aby proces ten stał się reakcją zegarową, w której światło pojawia się po pewnym czasie indukcji. W wyniku dodania cysteiny, Cu(II) ulega redukcji do Cu(I), wychwytywanego w postaci kompleksu Cu(I)–cysteina, który nie sprzyja utlenianiu luminolu. To inhibitowanie jest jednak tylko przejściowe. Cykl reakcji z udziałem H₂O₂ prowadzi do stopniowego utleniania cysteiny:



W końcu cała ilość cysteiny ulega zużyciu, Cu(I) ulega reutlenieniu do Cu(II), które odzyskuje swoją aktywność katalityczną. Wskazuje na to błysk niebieskiej luminescencji. Czas jaki upływa do momentu pojawienia się tego błysku można wykorzystać do badania szybkości reakcji utleniania cysteiny, katalizowanego przez Cu.

Sposób postęępowania

Bądź ostrożny: Zawsze utrzymuj wszystkie roztwory i pipety z dala od płytek grzejnych!

Umiarkowane zmiany temperatury nie są problemem, ponieważ Twoje wyniki zostaną ocenione na podstawie aktualnych temperatur przebieęgu reakcji, podanych przez Ciebie. Nie stracisz żadnych punktów, jeśli Twoje dane eksperymentalne zostaną uzyskane dla różnych temperatur. Musisz jednak unikać nadmiernego ogrzewania, np. poprzez umieszczanie roztworów lub pipet w pobliężu płytki grzejnej.

Uwaga: Zapisuj wszystkie wartości z wymaganą liczbą cyfr znaczących lub miejsc dziesiętnych. Przesadne zaokręglanie może uniemożliwić odróżnienie odpowiedzi prawidłowej od nieprawidłowej.

Ogólny plan eksperymentu

W części I rozcieńczysz dwa podstawowe roztwory, dostarczone jako stęężone. W części II przeprowadzisz pomiary czasów przebieęgu reakcji zegarowej dla dwóch różnych zbiorów stęężeń, opisanych w Tabeli poniężej:

	Objętość w czarnej probówce			W probówce do wirówki	
	Woda	Luminol w NaOH	Cys dil. (rozc.)	Cu	H ₂ O ₂ dil. (rozc.)
Zbiór stęż. #1	3,00 cm ³	2,50 cm ³	3,30 cm ³	0,50 cm ³	0,70 cm ³
Zbiór stęż. #2	3,30 cm ³	2,50 cm ³	3,30 cm ³	0,50 cm ³	0,40 cm ³

Zaleca się, aby przed rozpoczęciem pomiarów podlegających ocenie zaznajomić się ze sposobem postępowania poprzez przeprowadzenie próbnego doświadczenia.

Ze względu na to, że szybkość reakcji zależy od temperatury, musisz zapisywać aktualną temperaturę dla każdego powtarzanego doświadczenia. Temperatury mieszanin reakcyjnych powinny być mierzone NATYCHMIAST PO zapisaniu czasu trwania reakcji, potrzebnego do powstania błysku niebieskiego światła.

Opracowując dane, należy skorygować każdą temperaturę odczytaną na wyświetlaczu termometru poprzez jej zsumowanie ze stałą kalibracji termometru. Ta stała wartość została wydrukowana na kawałku papieru, znajdującego się w koszyku z materiałami do Zadania 2.

Następnie, każdy czas reakcji $t(x\text{ }^{\circ}\text{C})$ zaobserwowany dla $x\text{ }^{\circ}\text{C}$ (skorygowanych) musi zostać przekształcony do czasu $t(25\text{ }^{\circ}\text{C})$, który byłby obserwowany dla $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Taka normalizacja czasów reakcji do $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ polega na prostym pomnożeniu $t(x\text{ }^{\circ}\text{C})$ przez współczynnik normalizacyjny $n_{x \rightarrow 25}$:

$$t(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x\text{ }^{\circ}\text{C})$$

Wartości współczynników normalizacyjnych $n_{x \rightarrow 25}$ odpowiadających różnym temperaturom zestawione są w Tabeli P2, umieszczonej na końcu tego zadania.

I. Rozcieńczanie stężonych roztworów podstawowych

Roztwory H₂O₂ (2,00 mol dm⁻³) i cysteiny (0,100 mol dm⁻³) zostały dostarczone jako stężone i oznaczone, odpowiednio, jako H₂O₂ conc. i Cys conc. Za pomocą jednomiarowej pipety o poj. 5 cm³ i kolbki miarowej o poj. 50 cm³ rozcieńcz 5,00 cm³ każdego roztworu do 50,00 cm³, używając wody dejonizowanej i zachowaj rozcieńczone roztwory w butelkach oznaczonych jako H₂O₂ dil. i Cys dil.

W następnych etapach, w celu odmierzenia objętości roztworów w kolejnych etapach, przypisz jedną konkretną pipetę z podziałką do każdej butelki. Pipety o poj. 5 cm³ są przeznaczone do odmierzenia „Luminol in NaOH”, „Cys dil.” oraz „Water”. Pipety o poj. 1 cm³ są przeznaczone do odmierzenia Cu (2,00 mmol dm⁻³) oraz „H₂O₂ dil.”

II. Reakcja zegarowa – sposób postępowania

Uwaga: Przed rozpoczęciem eksperymentu przeczytaj dokładnie cały jego opis w części II.

- Umieść czarną probówkę wewnątrz kolbki Erlenmeyera służącej jako statyw. Używając odpowiednio przypisanych pipet, napełnij probówkę podanymi w Tabeli objętościami wody („Water”), oraz roztworami „Luminol in NaOH” i „Cys dil.”.
- Umieść małą probówkę do wirówki w małej plastikowej zlewce i napełnij ją podanymi w Tabeli objętościami roztworów Cu i H₂O₂ dil.

- Niezwłocznie** wprowadź małą probówkę wirówkową do czarnej probówki – **delikatnie, nie mieszając** tych dwóch roztworów.
- Zamknij probówkę za pomocą nakrętki. Upewnij się, że probówka jest szczelnie zamknięta, ponieważ jej zawartość będzie wytrząsana. *Uwaga: Nie wywieraj na pokrywkę siły przekraczającej jej maksymalne dokręcenie*, ponieważ wtedy probówka zacznie przeciekać. Jeśli do tego dojdzie, musisz poprosić o zmianę probówki na nową (do procedury tej stosują się ogólne zasady punktów karnych)
- Miej w gotowości stoper, włączony do pracy w trybie odmierzenia czasu. Rozpocznij pomiar czasu w chwili, gdy zaczynasz wytrząsać zawartość probówki. Musisz prowadzić intensywne wytrząsanie w czasie początkowych 10 sekund, aby oba roztwory dokładnie się wymieszały. Kluczowe znaczenie ma to, aby nie skracać czasu wytrząsania zawartości probówki.
- Włóż probówkę z powrotem do kolbki Erlenmeyera, odkręć pokrywkę i obserwuj roztwór z bliska. Pomocne może być osłonięcie dłońmi od dostępu światła dziennego. W końcu zauważysz błysk niebieskiego światła następujący w obrębie całego roztworu. W tym momencie zakończ pomiar czasu.
- Natychmiast wprowadź metalowy czujnik cyfrowego termometru do czarnej probówki. Odczekaj na ustabilizowanie się odczytu temperatury (zwykle 10–30 s) i zapisz zmierzony czas reakcji i temperaturę, w jakiej zachodziła.
- Za pomocą szczypczyków usuń małą probówkę wirówkową z czarnej probówki. Po zakończeniu każdego doświadczenia opróżnij i umyj obie probówki i osusz je za pomocą chusteczek bibułowych.

Zmierzone dane i ich opracowanie

P2.1 W poniższej Tabeli zapisz swoje wyniki doświadczenia dla zbioru stężeń #1. Do wyświetlonej temperatury dodaj stałą kalibracji termometru. W Tabeli P2 odszukaj wartość współczynnika normalizacyjnego $n_{x \rightarrow 25}$ dla każdej temperatury i oblicz czasy reakcji znormalizowane do 25°C . W mało prawdopodobnym przypadku, gdy rejestrowane przez Ciebie temperatury nie zostały uwzględnione w Tabeli P2, uzyskasz wartość $n_{x \rightarrow 25}$ u asystenta w laboratorium.

Uwaga: Analogicznie do miareczkowania, gdzie tolerancja względem prawidłowych wartości wynosi $\pm 0,1\text{ cm}^3$; tolerancja względem prawidłowych wartości znormalizowanych czasów reakcji dla zbioru stężeń #1 wynosi $\pm 2,3\text{ s}$. (Wykonaj tyle powtórzeń doświadczenia, ile uznasz za potrzebne, nie musisz przy tym wypełniać wszystkich wierszy Tabeli. Punkty będą przyznawane wyłącznie za ostatecznie zaakceptowane wartości.)

	Nr doświadczenia	Czas reakcji [s] 1 miejsce dziesiętne	Wyświetlona tempe- ratura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Skorygo- wana tem- peratura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Czas reakcji znormalizowany do 25 °C [s] 3 cyfry znaczące
Zbiór stężeń. #1	1				
	2				
	3				
	Przyjęta ostatecznie wartość znormalizowanego czasu reakcji dla zbioru stężeń #1				

P2.2 W poniższej Tabeli zapisz swoje wyniki eksperymentalne, skorygowaną temperaturę i oblicz czasy reakcji znornalizowane do 25 °C dla zbioru stężeń #2.

Uwaga: Analogicznie do miareczkowania, gdzie tolerancja względem prawidłowych wartości wynosi $\pm 0,1 \text{ cm}^3$; tolerancja względem prawidłowych wartości znornalizowanych czasów reakcji dla zbioru stężeń #2 wynosi $\pm 3,0 \text{ s}$.

(Wykonaj tyle powtórzeń doświadczenia, ile uznasz za potrzebne, nie musisz przy tym wypełniać wszystkich wierszy Tabeli. Punkty będą przyznawane wyłącznie za ostatecznie zaakceptowane wartości.)

	Nr doświadczenia	Czas reakcji [s] 1 miejsce dziesiętne	Wyświetlona tem- peratura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Skorygowana temperatura [°C] 1 miejsce dziesiętne	Czas reakcji znornalizowa- ny do 25°C [s] 3 cyfry znaczące
Zbiór stężeń #2	1				
	2				
	3				
	Przyjęta ostatecznie wartość znornalizowanego czasu reakcji dla zbioru stężeń #2				

P2.3 Na podstawie opisu sposobu postępowania i stężeń roztworów podstawowych (wyszczególnionych na liście substancji chemicznych i w części I sposobu postępowania), oblicz początkowe stężenia cysteiny, miedzi i H_2O_2 dla obu zbiorów stężeń.

Wyraż ostatecznie przyjęte czasy reakcji (t_1 i t_2) z części P2.1 i P2.2 w minutach i oblicz odpowiednie szybkości reakcji (v_1 i v_2), wyrażone jako szybkości zmniejszania się stężenia cysteiny, w $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Możesz przyjąć, że szybkość zużywania się cysteiny w czasie trwania reakcji jest stała.

Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, w dalszych obliczeniach przyjmij wartość 11,50 dla zbioru stężeń #1 i 5,500 dla zbioru stężeń #2, aby użyć ich w dalszych obliczeniach.

	Początkowe stężenia [mmol dm ⁻³] 3 cyfry znaczące			Ostatecznie przyjęty czas reakcji [min] 4 cyfry znaczące	Szybkość reakcji [mmol dm ⁻³ min ⁻¹] 4 cyfry znaczące
	Cysteina	Miedź [Cu]	H ₂ O ₂		
Zbiór stęż. #1					
Zbiór stęż. #2					

P2.4 Zakładając, że równanie kinetyczne reakcji może mieć postać:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

wykorzystaj swoje eksperymentalne dane do wyznaczenia cząstkowego rzędu reakcji p względem H_2O_2 . Zapisz wynik z dokładnością do 2 miejsc po przecinku i pokaż sposób wykonywania obliczeń.

Bardziej realistyczne równanie kinetyczne opisujące zużywanie się cysteiny, jest bardziej skomplikowane i ma postać:

$$v = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$

P2.5 Na podstawie danych z P2.3, wyznacz zależność szybkości v od $[H_2O_2]$ jako funkcję liniową, obliczając jej nachylenie i wyraz wolny. Zapisz oba wyniki z dokładnością do 4 cyfr znaczących. Jeśli nie potrafisz udzielić odpowiedzi, przyjmij wartość 11,50 dla obu parametrów a i b , której będziesz mógł użyć w dalszych obliczeniach.

Odpowiedzi (nie pokazuj obliczeń, ale podaj jednostki):

$$v = a[H_2O_2] + b$$

$$a =$$

$$b =$$

P2.6 Wykorzystaj wartości liczbowe z P2.5 do obliczenia stałych szybkości k_1 i k_2 . Zapisz ich wartości z dokładnością do 3 cyfr znaczących.

Tabela P2. Współczynniki normalizacyjne $n_{x \rightarrow 25}$ dla przeliczania czas reakcji mierzonych w różnych temperaturach na czasy odpowiadające reakcji prowadzonej w to 25.0 °C (fragment, pełna wersja dostępna na: <https://50icho.eu/problems/icho-2018-problems/>)

Temp. °C	zbiór stężeń #1	zbiór stężeń #2
22.0	0,8017	0,8221
22.1	0,8076	0,8274
22.2	0,8135	0,8328
22.3	0,8195	0,8382
22.4	0,8255	0,8437
22.5	0,8316	0,8492
22.6	0,8377	0,8547
22.7	0,8438	0,8603
22.8	0,8500	0,8659
22.9	0,8563	0,8715
23.0	0,8626	0,8772

Zadanie P3. Identyfikacja wody mineralnej

Słowacja jest bogata w źródła wielu wód mineralnych i termicznych. W szczególności do codziennego spożycia przeznaczone są wody mineralne o zbilansowanym składzie i naturalnej bądź zmodyfikowanej zawartości dwutlenku węgla. Wody

te nie zawierają azotanów(III), azotanów(V), fosforanów, fluoroków i siarczków, są także wolne od żelaza i manganu.

Stężenia (masowe) najważniejszych jonów są podawane na etykietach.

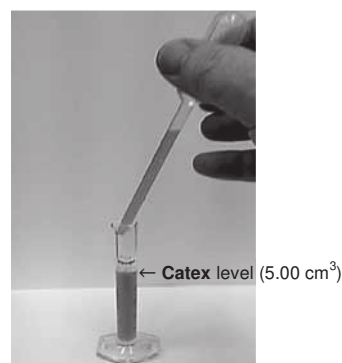
Twoim zadaniem będzie zidentyfikowanie marki handlowej (z podanych w Tabeli P3.1) Twojej próbki wody mineralnej.

Uwaga: CO₂ został usunięty z próbki. (patrz Tabela P 3.1).

Uwagi:

Stosuj podane symbole do opisywania obliczeń.

Masz na stanowisku spęczniałą żywicę kationowymienną (**Catex**) w formie H⁺. Do jej przenoszenia używaj pipety Pasteura o grubej nóżce. Jeśli to potrzebne, możesz dodać więcej dejonizowanej wody do żywicy (która nie powinna wyschnąć).



Stężenia mianowanych roztworów są następujące:

$$c(\text{NaOH}) = 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{EDTA}) = 5,965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Sposób postępowania

- Odmierz 5,00 cm³ Catexu do cylindra miarowego (objętość VI). Następnie, używając wody dejonizowanej, przenieś Catex ilościowo do kolby do miareczkowania.

Tabela P3.1. Stężenia masowe jonów w wybranych słowackich wodach mineralnych. (dane producenta.)

No.	Marka handlowa	Stężenie masowe jonu, mg dm ⁻³						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	Kláštorná	290	74	71	16	15	89	1 341
2	Budišská	200	50	445	50	25	433	1 535
3	Baldovská	378	94	90	0	78	215	1 557
4	Santovka	215	67	380	45	177	250	1 462
5	Slatina	100	45	166	40	104	168	653
6	Fatra	45	48	550	16	36	111	1 693
7	Ľubovnianska	152	173	174	5	10	20	1 739
8	Gemerka	376	115	85	0	30	257	1 532
9	Salvator	473	161	214	30	116	124	2 585
10	Brusnianska	305	101	187	35	59	774	884
11	Maxia	436	136	107	18	37	379	1 715

Dodaj odpowiednią ilość wody dejonizowanej, tak aby zawiesina mogła być łatwo wprowadzona w ruch wirowy i aby można było obserwować barwę roztworu nad Catexem.

- 1.b Dodaj 3–4 krople wskaźnika – błękitu bromotymolowego (BTB) i ok. 1 g (pół łyżki) stałego NaCl. Gdy NaCl rozpuści się, miareczkuj całą zawiesinę mianowanym roztworem wodorotlenku sodu (objętość V2) do zmiany zabarwienia z żółtej na niebieską. W pobliżu punktu równoważności miareczkuj powoli i mieszaj wydajnie ruchem wirowym, tak aby każda porcja analitu pozostająca wewnątrz szkieletu Catexu mogła przedysfundować do roztworu. W miarę potrzeby powtórz ten eksperyment.
- 1.c Po zakończeniu miareczkowania zdekantuj i usuń większość wodnego roztworu z nad Catexu w kolbie do miareczkowania i przenieś zawiesinę do pojemnika "Waste catex".

P3.1 Zapisz wszystkie reakcje chemiczne, które zachodzą w Etapie 1. Dla Catexu w formie H^+ użyj symbolu R-H, a wskaźnik oznacz jako HInd.

P3.2 Wprowadź do Tabeli poniżej eksperymentalne wartości i wartość ostatecznie zaakceptowaną w Etapie 1.

(Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

Nr analizy	Objętość Catexu V1 [cm³]	Zużycie NaOH V2 [cm³]
1	5,00	
2		
3		
Ostatecznie przyjęta wartość V2 4 cyfry znaczące		

P3.3 Na podstawie ostatecznie przyjętej wartości V2, oblicz objętościową pojemność wymienną jonitu $Q_v(H^+)$ w mmol cm⁻³.

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości $Q_v(H^+)$, w dalszych obliczeniach użyj wartości 1,40 mmol cm⁻³.

- 2.a Za pomocą cylindra miarowego odmierź 5,00 cm³ spęczniałego Catexu (objętość V3). Przenieś odmierzoną ilość Catexu ilościowo do zlewki o pojemności 250 cm³. Używając pipety o poj. 50,00 cm³, dodaj swoją próbkę (objętość V4). Mieszaj zawartość od czasu do czasu ruchem wirowym przez ok. 5 minut. Użyj kolbki Erlenmeyera jako statywu dla lejka i w celu zebrania przesączu. Następnie odfiltruj Catex za pomocą lejka ze spiekim (stopień porowatości S1) i przemyj go wodą dejonizowaną do osiągnięcia neutralnego pH (sprawdź za pomocą papierka wskaźnikowego). Usuń przesącz.
- 2.b Używając wody dejonizowanej przenieś ilościowo Catex z lejka do kolby do miareczkowania.
- 2.c Dodaj 3–4 krople wskaźnika - błękitu bromotymolowego i ok. 1 g (pół łyżki) stałego NaCl i miareczkuj zawiesinę mianowanym roztworem wodorotlenku sodu (objętość V5) do zmiany barwy z żółtej na niebieską. W miarę potrzeby powtórz doświadczenie.

- 2.d Po zakończeniu miareczkowania, zdekantuj i pozbądź się większości wodnego roztworu nad Catexem w kolbie do miareczkowania. Przenieś zawiesinę do pojemnika "Waste catex".

P3.4 Napisz równania reakcji z udziałem wymienniacza jonowego. Jednowartościowe i dwuwartościowe jony powinny być oznaczone, odpowiednio, jako M^+ i M^{2+} .

P3.5 Do poniższej Tabeli wprowadź eksperymentalne i ostatecznie przyjęte wartości wyznaczone w Etapie 2. (Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

Nr analizy	Objętość Catexu V3 [cm ³]	Objętość próbki V4 [cm ³]	Zużycie NaOH V5 [cm ³]
1	5,00	50,00	
2			
3			
Ostatecznie przyjęta wartość V5 4 cyfr znaczące			

P3.6 Przyjmij, że wszystkie jony w Twoim roztworze to jony M^+ . Na podstawie ostatecznie przyjętej wartości V5 oblicz molowe stężenie kationów (jako molowe stężenie M^+) w wodzie mineralnej, $c^*(M^+)$ w mmol dm⁻³. Pokaż sposób obliczania całkowitej równoważnej zawartości kationów.

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości $c^*(M^+)$, w dalszych obliczeniach, użyj wartości 35,00 mmol dm⁻³.

W następnym etapie przeprowadzisz analizę kompleksometryczną, w celu wyznaczenia łącznego stężenia Ca^{2+} i Mg^{2+} (oznaczanych dalej jako M^{2+}).

3. Odpipetuj 10,00 cm³ (V6) próbki do kolbki do miareczkowania i dodaj ok. 25 cm³ wody dejonizowanej. Dostosuj pH roztworu przez dodanie 3 cm³ buforu. Dodaj nieco wskaźnika – czerni eriochromowej T (EBT, na czubku łopatk) i miareczkuj mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy z winnoczerwonej na niebieską (V7).

P3.7 Wprowadź do poniższej Tabeli eksperymentalne wartości i wartość ostatecznie przyjętą w etapie 3. (Nie jest potrzebne wypełnienie wszystkich wierszy.)

Nr analizy	Objętość próbki V6 [cm ³]	Zużycie EDTA V7 [cm ³]
1	10,00	
2		
3		
Ostatecznie przyjęta V7 4 cyfry znaczące		

P3.8 Dla ostatecznie przyjętej wartości V_7 oblicz molowe stężenie kationów M^{2+} w wodzie mineralnej, $c(M^{2+})$, w mmol dm^{-3} .

Jeśli nie potrafisz wyznaczyć wartości $c(M^{2+})$, użyj $15,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ w dalszym postępowaniu.

4. Wykorzystaj Tabelę P3.2 w procedurze identyfikacyjnej.

P3.9 W Tabeli P3.2 zapisz eksperymentalnie wyznaczone wartości z zadań P3.6 i P3.8, a następnie wskaż znakiem (✓) wszystkie linie, które w przybliżeniu ($\pm 10\%$) odpowiadają wyznaczonym parametrom $c(M^{2+})$ i $c^*(M^+)$ w zestawieniu z danymi z Tabeli

Tabela P3.2

Woda mineralna		Dane podane przez dostawcę			Zgodność z eksperymentem	
Nr	Branża handlowa	$c(M^{2+})$ [mmol dm ⁻³]	$c(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	Całkowite równoważne stężenie kationów $c^*(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	Zgodność dla $c(M^{2+})$	Zgodność dla $c^*(M^+)$
Twoje dane eksper.			XXX		XXX	XXX
1	Kláštorná	10.30	3.50	24.1		
2	Budišská	7.06	20.63	34.7		
3	Baldovská	13.32	3.91	30.5		
4	Santovka	8.13	17.67	33.9		
5	Slatina	4.35	8.25	16.9		
6	Fatra	3.11	24.32	30.5		
7	Ľubovnianska	10.92	7.70	29.5		
8	Gemerka	14.13	3.70	32.0		
9	Salvator	18.46	10.07	47.0		
10	Brusnianska	11.79	9.03	32.6		
11	Maxia	16.50	5.11	38.1		

P3.10 Na podstawie swoich wyników podaj, która woda mineralna znajduje się w Twojej próbce. Postaw znak (✓) dla wskazania numeru(-ów) wody (wód) mineralnej(-ych).

Nr		Marka handlowa	Nr		Marka handlowa
1		Kláštorná	7		Ľubovnianska
2		Budišská	8		Gemerka
3		Baldovská	9		Salvator
4		Santovka	10		Brusnianska
5		Slatina	11		Maxia
6		Fatra	12		inna

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Odpowiedzi do Zadania P1.

P1.1



P1.2

P1.2.1 Ocena wykonania analizy TLC.

Ocena Płytki 1:

Uznawano za poprawne stwierdzenie obecności substancji wyjściowej na Płytkie 1, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Uznawano za poprawne stwierdzenie obecności Produktu **B** na Płytkie 1, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Ponadto uznawano za poprawne przygotowanie i rozwinięcie Płytki 1 (opisanie płytki numerem 1 i numerem kodowym zawodnika, zaznaczenie linii startu i czoła rozpuszczalnika, zaznaczenie początkowych pozycji plamek, opisanie plamek, zaznaczenie konturów rozwiniętych plamek), przy czym obniżano notę za każdy brakujący spośród podanych wyżej elementów, ale nota nie mogła być ujemna.

Ocena Płytki Końcowej:

Uznawano za poprawne stwierdzenie obecności substancji wyjściowej na płytce końcowej, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Uznawano za poprawne stwierdzenie obecności Produktu **B** na płytce końcowej, jeżeli było to w zgodzie z rzeczywistym obrazem wykonanej płytki.

Obliczenie wartości $R_f(A)$. R_f = odległość plamki od linii startowej podzielona przez odległość między linią startową a czołem rozpuszczalnika.

Punktowano obliczenie wartości $R_f(A)$, o ile wynik był zgodny z wartością obliczoną przez organizatora w zakresie $\pm 0,02$. Punktowano również zgodność wyniku z wartością średnią uzyskaną przez zawodników w dniu zawodów (0,67) w zakresie $\pm 0,07$ (punktacja maksymalna); jeżeli wynik odbiegał od średniej w większym zakresie $\pm 0,07$ do $\pm 0,14$, przyznawano notę częściową.

Obliczenie wartości $R_f(B)$. Punktowano obliczenie wartości $R_f(B)$ o ile wynik był zgodny z wartością obliczoną przez organizatora w zakresie $\pm 0,02$. Punktowano również zgodność wyniku z wartością średnią uzyskaną przez zawodników w dniu zawodów (0,12) w zakresie $\pm 0,05$ (punktacja maksymalna); jeżeli wynik odbiegał od średniej w większym zakresie $\pm 0,05$ do $\pm 0,10$ przyznawano notę częściową.

P1.2.2 Ocena wydajności i czystości produktów:

P1.2.2.A Sumaryczna wydajność produktów **B** i **C**.

Wydajność była oznaczana przez organizatora po wysuszeniu i jeżeli było to konieczne – wykonaniu widma NMR i określeniu zawartości składników nierozpuszczalnych (patrz: „Uwaga B” i „Uwagi C” poniżej w P1.2.2.B i P1.2.2.C).

Maksymalną notę przyznawano od 89,0 %; poniżej 89 % wydajność oceniano według następującej zależności liniowej:
 $(\%C + \%B) / 89,0 \% \times \text{maksymalna liczba punktów}$

P1.2.2.B Czystość Produktu **B**:

Czystość Produktu **B** oceniano na podstawie dwóch czynników: pomiaru temperatury punktu początkowego topnienia oraz zakresu temperaturowego topnienia.

Punkt początkowy topnienia Produktu **B**:

W zakresie: 183,2 – 186,8 °C przyznawano maksymalną liczbę punktów;

w zakresie: 181,0 – 183,2 °C przyznawano częściową liczbę punktów;

Uwaga B: Powyżej i poniżej tych zakresów temperatury topnienia nie przyznawano punktów, a ponadto wykonywano widmo NMR i na podstawie zawartości zanieczyszczeń zmniejszano notę z podpunktu P1.2.2.A.

Zakres topnienia Produktu **B**:

Punkty przyznawano tylko w tym przypadku, gdy nota z oznaczania punktu początkowego topnienia była większa niż 0.

Jeśli zakres zawierał się w granicach 3.1 °C, przyznawano maksymalną liczbę punktów; w zakresie od 3.1 °C do 5.1 °C, przyznawano częściową liczbę punktów; jeśli zakres topnienia przekraczał 5.1 °C, nie przyznawano punktów.

P1.2.2.C Czystość i wydajność Związku **C**:

Jeśli temperatura topnienia Związku **C** znajdowała się w granicach 240 °C - 275 °C, przyznawano punkt.

Jeśli powyżej 275 °C nie obserwowano nietopiącej się pozostałości, przyznawano również punkt.

Uwagi C! Jeśli temperatura topnienia była niższa niż 240 °C wykonywano widmo NMR i na podstawie zawartości zanieczyszczeń zmniejszano ocenę wydajności z podpunktu P1.2.2.A. Gdy stwierdzono zawartość zanieczyszczeń powyżej 10 %, nie przyznawano punktów za wydajność Związku **C**.

Jeśli próbka nie stopiła się całkowicie powyżej 275 °C wykonywano test na zawartość substancji nierozpuszczalnych i na tej podstawie zmniejszano notę z podpunktu P1.2.2.A. Gdy stwierdzono zawartość zanieczyszczeń powyżej 10 %, nie przyznawano punktów za wydajność Związku **C**.

Zadanie 2

2.1. Przykładowe wyniki eksperymentów dla Zbioru stężeń Nr 1 zestawione są w poniższej Tabeli.

Nr pomiaru	Czas reakcji [s]	Wyświetlona temperatura [°C]	Skorygowana temperatura [°C]	Czas reakcji znormalizowany do 25 °C [s]
1	57,1	27,5	27,4	68,3
2	56,0	27,7	27,6	68,0
3	55,7	27,8	27,7	68,2
Ostatecznie przyjęta wartość znormalizowanego czasu reakcji				68,2

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za uzasadniony statystyczną analizą wyników czas reakcji $67,7 \text{ s} \pm 2,4 \text{ s}$ ($\pm 3,5\%$). Wartości poza tym przedziałem oceniano przyznając liczbę punktów liniowo malejącą do 0 dla granicznej wartości przedziału błędu $\pm 4,8 \text{ s}$ ($\pm 7,0\%$)

2.2. Przykładowe wyniki eksperymentów dla Zbioru stężeń Nr 2 zestawione są w poniższej Tabeli.

Nr pomiaru	Czas reakcji [s]	Wyświetlona temperatura [°C]	Skorygowana temperatura [°C]	Czas reakcji znormalizowany do 25°C [s]
1	71,9	27,9	27,8	86,6
2	70,6	27,9	27,8	85,1
3	72,5	27,8	27,7	86,8
Ostatecznie przyjęta wartość znormalizowanego czasu reakcji				86,2

Wzorcowy czas reakcji, ustalony na podstawie statystycznej analizy wyników, wynosił $88,9 \text{ s}$, a dopuszczalny błąd, pozwalający na uzyskanie maksymalnej liczby punktów, wynosił $\pm 3,1 \text{ s}$ ($\pm 3,5\%$). Poza tym przedziałem liczba punktów malała liniowo do zera, przyznawanego za błąd równy co najmniej $\pm 6,2 \text{ s}$ ($\pm 7,0\%$).

2.3.

	Początkowe stężenia [mmol dm^{-3}]			Przyjęty czas reakcji [min]	Szybkość reakcji [$\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$]
	Cysteina	Miedź [Cu]	H_2O_2		
Zbiór stężeń Nr 1	3,30	0,100	14,0	1,137	2,902
Zbiór stężeń Nr 2			8,00	1,437	2,296

P2.4. Odpowiedź: $p = 0,42$.

Obliczenia: $2,902 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = k (14,0 \text{ mmol dm}^{-3})^p$
 $2,296 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1} = k (8,00 \text{ mmol dm}^{-3})^p$

$$\frac{2,902}{2,296} = \left(\frac{14,0}{8,00} \right)^p \quad p = \frac{\log 1,264}{\log 1,75}$$

P2.5.

$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b$
 $a = 0,1010 \text{ min}^{-1}$
 $b = 1,488 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

P2.6.

Odpowiedź: $k_1 = 1,01 \text{ min}^{-1} \text{ mmol}^{-1} \text{ dm}^3$
 $k_2 = 14,9 \text{ min}^{-1}$
 Obliczenia:
 $k_1[\text{Cu}] = a \rightarrow k_1 = a/[\text{Cu}] = 0,1010 \text{ min}^{-1}/(0,100 \text{ mmol dm}^{-3})$
 $k_2[\text{Cu}] = b \rightarrow k_2 = b/[\text{Cu}] = 1,488 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}/(0,100 \text{ mmol dm}^{-3})$

Zadanie 3

P3.1 Wymiana jonowa: $\text{R-H} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{R-Na} + \text{HCl}$
 Reakcja zobojętniania: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 Reakcja wskaźnika: $\text{HInd} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}_2\text{O}$

P3.2. Przykładowe wyniki:

Numer analizy	Objętość Catexu V1 [cm ³]	Zużycie NaOH V2 [cm ³]
1	5,00	19,00
2		19,50
3		19,70
Przyjęta wartość V2 (4 cyfry znaczące)		19,40

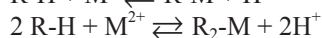
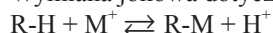
Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie objętości mniejsze niż $\pm 1,5\%$ od wartości wzorcowej, równej tu $20,65 \text{ cm}^3$ (w innych zestawach było to $13,10$ lub $17,20 \text{ cm}^3$). Zero punktów uzyskiwano za błąd wynoszący więcej niż $\pm 4,0\%$. Ogólnie liczbę punktów obliczano ze wzoru: $32,0 - 8,0 \times |(V2_{\text{zawodnika}} - V2_{\text{wzorcowy}})/V2_{\text{wzorcowy}}| \times 100$.

P3.3

$$Q_v(\text{H}^+) = \frac{V2 \times c(\text{NaOH})}{V1} = \frac{19,40 \text{ cm}^3 \times 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}}{5,0 \text{ cm}^3} = 1,032 \text{ mmol cm}^{-3}$$

P3.4

Wymiana jonowa dotycząca próbki:



P3.5. Przykładowe wyniki

Numer analizy	Objętość Catexu V3 [cm³]	Objętość próbki V4 [cm³]	Zużycie NaOH V5 [cm³]
1	5,00	50,00	13,00
2			13,20
3			13,10
Przyjęta wartość V5 (4 cyfry znaczące)			13,10

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie objętości mniejsze niż $\pm 4,0\%$ od wartości wzorcowej przypadającej (dla różnych zawodników) w granicach 7,54 – 16,12 cm³. Zero punktów uzyskiwano za błąd wynoszący więcej niż $\pm 15,0\%$. Ogólnie liczbę punktów obliczano ze wzoru: $21,81818 - 1,45455 \times |(V5_{\text{zawodnika}} - V5_{\text{wzorcowy}}) / V5_{\text{wzorcowy}}| \times 100$.

P3.6.

$$c^*(\text{M}^+) = \frac{V3 \times Q_v(\text{H}^+)_{\text{ionex}} - V5 \times c(\text{NaOH})}{V4}$$

$$c^*(\text{M}^+) = \frac{5,00 \text{ cm}^3 \times 1,032 \text{ mol dm}^{-3} - 13,10 \text{ cm}^3 \times 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}}{50,00 \text{ cm}^3}$$

$$c^*(\text{M}^+) = 33,51 \text{ mmol dm}^{-3}$$

P3.7. Przykładowe wyniki

Numer analizy	Objętość próbki V6 [cm ³]	Zużycie EDTA V7 [cm ³]
1	10,00	14,20
2		14,25
3		14,25
Przyjęta wartość V7 (4 cyfry znaczące)		14,25

Maksymalną liczbę punktów przyznawano za odchylenie objętości mniejsze niż $\pm 0,5\%$ od wartości wzorcowej równej 17,15 lub 18,41 cm³. Zero punktów uzyskiwano za błąd wynoszący więcej niż $\pm 2,5\%$. Ogólnie liczbę punktów obliczano ze wzoru: $25,0 - 10,0 \times |(V7_{\text{zawodnika}} - V7_{\text{wzorcowy}}) / V7_{\text{wzorcowy}}| \times 100$.

P3.8.

$$c^*(\text{M}^{2+}) = \frac{V7 \times c(\text{EDTA})}{V6}$$

$$c^*(\text{M}^{2+}) = \frac{14,25 \text{ cm}^3 \times 5,965 \text{ mol dm}^{-3}}{10,00 \text{ cm}^3} = 8,500 \text{ mol dm}^{-3}$$

P3.9. Przykładowa identyfikacja wody mineralnej. Podane wyżej wyniki pozwoliły na identyfikację wody „Santovka” jako spełniającej w dostatecznym stopniu oba kryteria.

Czujniki optyczne jako narzędzia analityczne do wykrywania i oznaczania jonów

Natalia Łukasik, Piotr Barczak

Prawidłowe funkcjonowanie organizmu ludzkiego w dużej mierze opiera się na odpowiedniej równowadze jonowej. Jony pełnią wiele istotnych funkcji biologicznych. Są zaangażowane między innymi w transport przez błony komórkowe, wytwarzanie energii czy w przenoszenie informacji genetycznej. Kationy potasu odpowiadają za utrzymanie prawidłowej równowagi osmotycznej komórek, a zmiany ich stężenia są przyczyną nadciśnienia i udarów [1]. Kationy miedzi zawarte w enzymach (np. β -hydroksylazie dopaminy) odgrywają rolę katalizatora wielu biochemicznych reakcji redoks, jednak w niezwiązanej postaci powodują hemolizę krwi, niszczenie kwasów nukleinowych i białek. Z toksycznym działaniem wolnych kationów miedzi związane są schorzenia takie, jak choroba Wilsona czy choroba Alzheimera [2].

Kontrolowanie stężenia elektrolitów w płynach ustrojowych (np. we krwi) jest jednym z podstawowych badań diagnostycznych. Jony wywierają również znaczący wpływ na środowisko. Pochodzące ze środków piorących i z nawozów fosforany(V) i azotany(V) odpowiadają za przyspieszoną eutrofizację wód.

Kationy metali ciężkich, np. ołowiu(II), kadmu(II) i rtęci(II) stanowią poważne zagrożenie ekologiczne. W związku z tym wykrywanie i oznaczanie stężenia jonów w próbkach biologicznych i środowiskowych ma ogromne znaczenie. Jednym z przydatnych w tym celu narzędzi analitycznych są czujniki optyczne, które zmieniają swoją barwę lub intensywność fluorescencji w obecności określonego jonu. Idea działania czujnika optycznego została schematycznie przedstawiona na rysunku 1.

Zasadniczym elementem budowy czujnika optycznego, zwanego też optodą, jest związek organiczny zwany receptorem (lub jonoforem), który posiada zdolność

do selektywnego oddziaływania z określonym jonem. Pomiedzy receptorem a jonem występują stosunkowo słabe oddziaływania międzycząsteczkowe (np. oddziaływania wodorowe lub typu dipol-jon), które sprawiają, że reakcja kompleksowania zachodząca pomiędzy receptorem a jonem jest odwracalna, a czujnik jest wielokrotnego użytku.

Selektywność czujnika, czyli wykrywanie jednego, określonego jonu w złożonej mieszaninie, jest zapewniona przez dopasowanie rozmiarów, kształtu i rozmieszczenia ugrupowań wiążących receptora do rozmiaru, kształtu i struktury elektronowej jonu. Receptor zawarty w czujniku powinien być dopasowany do jonu, który ma być przez ten czujnik wykrywany, analogicznie jak klucz do zamka [3, 4].

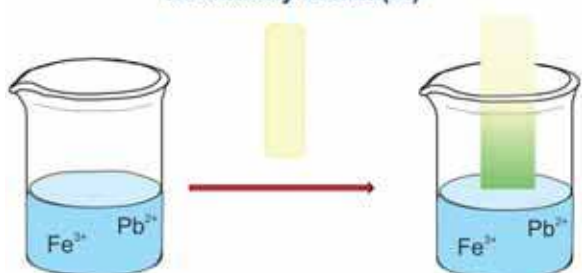
Budowa czujnika optycznego

Czujnik, zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), to urządzenie analityczne, które otrzymuje informację o analizie i przekształca ją w mierzalny i użyteczny analitycznie sygnał w czasie rzeczywistym [5]. Dostępne są czujniki optyczne o różnych rozwiązaniach technicznych, ale najważniejszym elementem każdego z nich jest warstwa receptorowa, która może mieć postać cienkiego filmu (membrany) naniesionego na powierzchnię szkła lub światłowodu. Znane są również miniaturowe czujniki optyczne oparte na nanocząstkach.

Bez względu na postać warstwy receptorowej w jej skład, oprócz wspomnianego wcześniej receptora, wchodzi polimer i/lub związek powierzchniowo czynny (surfaktant), plastifikator i sól lipofilowa. Wszystkie te składniki wpływają na właściwości czujnika [6].

Do prawidłowego działania czujnika optycznego potrzebny jest jeszcze jeden element, który będzie przekształcał informację o wykryciu jonu w sygnał optyczny – zmianę barwy lub intensywności fluorescencji. Tym elementem może być osobna cząsteczka, najczęściej barwny

Czujnik selektywny na kationy żelaza(III)

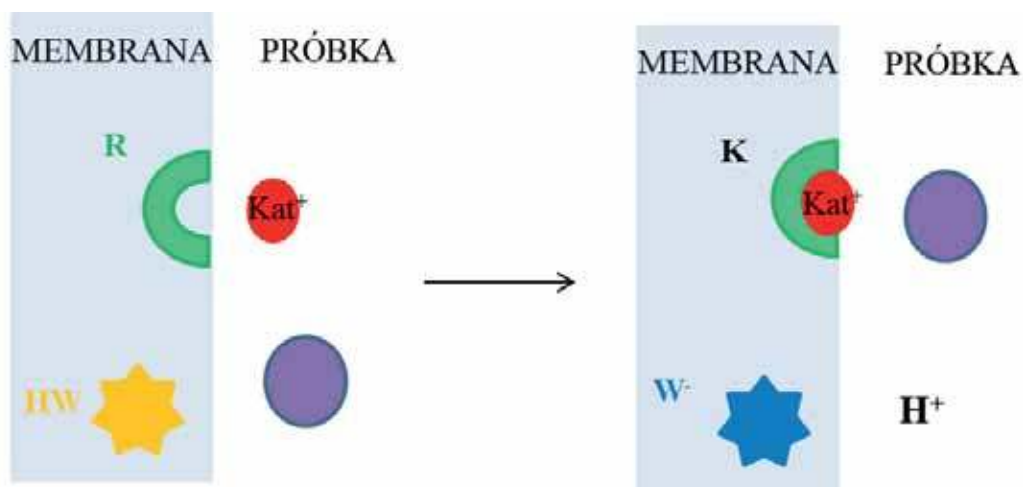


Rys. 1 Schematyczne przedstawienie zasady działania czujnika optycznego.

CHROMOJONOFOR



Rys. 2 Tworzenie kompleksu pomiędzy chromojonoforem a jonem.



Rys. 3 Schemat działania membranowych czujników optycznych wykrywających kationy (Kat^+), R- receptor, W- wskaźnik (HW – protonowana forma wskaźnika).

wskaźnik pH lub atomy (bądź grupy atomów) występujące w cząsteczce receptora, odpowiadające za jego barwę (to tak zwane grupy chromoforowe, chromofory). Jeżeli ugrupowania odpowiadające za oddziaływanie z jonem i grupy odpowiedzialne za generowanie sygnału optycznego występują w obrębie jednej cząsteczki to receptor nazywa się chromojonoforem. Na rysunku 2 w sposób schematyczny przedstawiono kompleksowanie jonu przez chromojonofor.

Mechanizm działania czujnika optycznego

Jeżeli w próbce, z którą czujnik ma kontakt, znajduje się jon dopasowany do chromojonoforu występującego w membranie czujnika, to na granicy międzyfazowej (próbka wodna – membrana) zachodzi reakcje kompleksowania, w wyniku której następuje zmiana barwy. Sól lipofilowa zawarta w warstwie receptorowej zapewnia zachowanie ładunku obojętnego po obu stronach membrany. Swobodę ruchu cząsteczek wewnątrz polimerowej membrany zapewnia plastifikator. Rozluźnia on ułożenie łańcuchów polimerowych względem siebie, co umożliwia powstanie wolnej przestrzeni.

W przypadku czujników zawierających bezbarwny receptor i wskaźnik pH, na skutek tworzenia kompleksu pomiędzy receptorem a jonem następuje przyłączenie lub odłączenie protonu od cząsteczki wskaźnika (rys. 3) [7]. Podobnie jak w przypadku miareczkowania alkacymetrycznego, stosowane mogą być tu wskaźniki jednobarwne (które zyskują barwę lub ulegają odbarwieniu w wyniku reakcji protonowania/deprotonowania) lub dwubarwne (zmieniające barwę po przyłączeniu lub odłączeniu jonów H^+).

Zmiana barwy generowana przez czujnik może być łatwo rejestrowana wizualnie, tak zwanym „gołym okiem” lub instrumentalnie za pomocą spektrofotometru. Spektrofotometr ma stosunkowo duże rozmiary, co utrudnia jego zastosowanie poza laboratorium. Rozwój elektroniki przy-

nosi rozwiązanie tego problemu. Podążając za trendem miniaturyzowania urządzeń, produkuje się fotometry, które wyglądają jak aparaty cyfrowe. Dzięki temu miejsce pomiarów nie ogranicza się tylko do laboratorium i analizy można wykonywać w tak zwanych warunkach polowych.

Czujniki w skali nano

Nie tylko urządzenia elektroniczne ulegają zmniejszeniu wraz z rozwojem technologii. Ten trend także dotyczy czujników optycznych. Ich nieduże przechodzą od rozmiarów cienkich membran do skali mikrometrów, a nawet nanometrów. W takiej postaci czujniki optyczne mają formę sfer rozproszonych w badanym roztworze. Tworzą układy, które nazywane są emulsjami. Takie rozwiązania mają swoje korzyści. Mniejszy rozmiar optydy to mniejsza ilość próbki potrzebnej do analizy i często krótszy czas odpowiedzi czujnika. Mimo że zmienia się postać i rozmiary, składniki warstwy receptorowej są takie same jak w klasycznych czujnikach optycznych [6].

Dr inż. Natalia Łukasik*

inż. Piotr Barczak

*Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Literatura:

- [1] Y. Kim, T.T.T. Nguyen, D.G. Churchill, *Bioinorganic chemistry of the alkali metal ions*, A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel (eds.), *The alkali metal ions: their role for life*, Springer, 2016, 2-3.
- [2] G. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press: New York, 2007, 529-600.
- [3] N.H. Evans, P.D. Beer, *Advances in anion supramolecular chemistry: from recognition to chemical applications*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 11716-11754.
- [4] A. Lobnik, M. Turel, S. Korent Urek, *Optical Chemical Sensors: Design and Applications*, W. Wang (ed.), *Advances in Chemical Sensors*, IntechOpen, 2011, 3-28.
- [5] A. Hulanicki, S. Głąb, F. Ingman, *Chemical Sensors. Definitions and Classification*, *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 1247-1250.
- [6] X. Xie, E. Bakker, *Ion selective optodes: from the bulk to the nanoscale*, *Anal. Bioanal. Chem.* 2015, 407, 3899-3910.
- [7] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. I. General characteristics*, *Chem. Rev.* 1997, 97, 3083-3132.

Chemia serów

Spośród różnorodnych produktów spożywczych zjadanych przez nas na co dzień ser w różnych formach jest jednym z podstawowych składników naszej diety. Warto zastanowić się nad tym, jaką drogę przebył ser, zanim znalazł się na naszym talerzu, jak go wynaleziono i co sprawia, że jest tyle jego rodzajów, przez co jedne sery smakują bardziej niż inne, choć przecież otrzymuje się je zazwyczaj z mleka krowiego, a rzadziej owczego czy koziego. Co zatem sprawia, że z mleka krowiego można otrzymać tak wiele różnorodnych gatunków sera?

Joanna Kurek

Ser jest produktem wytwarzanym z mleka w wyniku wydzielenia białka i tłuszczu w postaci skrzepu i w tej formie poddawany jest dalszej obróbce. Prawdopodobnie istnieje wiele tysięcy gatunków sera, jeśli rozpatrywać różnorodne jego gatunki w skali światowej. Każdy kraj czy nawet dany region kraju mają swoje lokalne, specyficzne gatunki sera. Gatunki sera klasyfikowane są ze względu na: gatunek mleka, zawartość tłuszczu, proces produkcji, konsystencję oraz czas dojrzewania. Każdy ser zawiera wiele składników odżywczych. Proces i technologia produkcji serów to serowarstwo.

Dla zwykłego człowieka oczywiste jest, że istnieją co najmniej 4 rodzaje serów: żółte sery, twarogi, sery pleśniowe i serki topione. Obecnie poza stosowaniem serów jako podstawowych dodatków do pieczywa znajdujemy dla nich wiele innych spożywczych zastosowań. Trudno sobie wyobrazić zwykłą pizzę bez dodatku tego pięknie pachnącego i ciągliwego sera na wierzchu. Podobnie jest z różnymi sałatkami z dodatkiem serów i serowymi, tak dobrze znanymi przysmakami, takimi jak faruki i oscypki.

Historia sera

Za początki produkcji serów uważa się etap udomowienia i hodowli zwierząt przez ludzi. Przyjmuje się, że 8000 lat p.n.e. w Iranie zostały udomowione pierwsze owce i kozy, następnie, między innymi w Macedonii około 5900 lat p.n.e., udomowiono bydło, a nieco później, bo około 3000 lat p.n.e. bawoły. Szacuje się, że hodowlę kóz i owiec rozpoczęto równolegle około 6000 lat p.n.e. na Półwyspie

Apenińskim, na północnym terenie obecnej Francji oraz w Afryce Północnej. Nieco później, bo 4000 lat p.n.e. mieszkańcy obecnych Bałkanów z doliny Tuna zajęli się udomawianiem bydła. W wyniku badań archeologicznych ustalono, że dowody dotyczące najstarszych serów produkowanych przez człowieka szacuje się na 7500 lat p.n.e. w neolicie i podobno były to rejony obecnych Kujaw znajdujących się na terenie Polski, a przypominały one obecnie nam znaną mozzarellę.

Wytwarzaniem sera zajmowali się już starożytni Egipcjanie, co zostało uwiecznione na ścianach świątyń pochodzących z okresu 2000 lat przed Chrystusem. Temat wyrabiania serów pojawiał się w greckich mitach. Trudno wskazać konkretne miejsce „wynalezienia” sera, gdyż to „kulinarne odkrycie” miało miejsce niezależnie, w podobnym czasie, w wielu miejscach: w Europie, Azji Centralnej, na środkowym Wschodzie i na Saharze. Wiadomo, że na terenie obecnych Włoch i Francji sery były wyrabiane już 2000 lat p.n.e..

Pierwszym świadectwem kolejnych etapów produkcji serów jest sumeryjska płaskorzeźba, powstała około 3000 lat p.n.e. Znane w Babilonii sery były podobno uznawane za produkty luksusowe. Wzmianki o produkcji sera na starożytnej Krecie pojawiały się też w zapiskach Homera. Nawet w Starym Testamencie (Druga Księga Samuela 17,27-29) też już wzmiankowano o tym, że jednymi z produktów spożywanych w czasie posiłków były sery owcze i krowie.

Początki serowarstwa związane są z obserwacjami, jakich dokonywali pasterze wypasający bydło. Po wlaniu mleka do bukłaków (wykonanych z żołądków bawołu) spostrzegali, że po jakimś czasie ulegało ono rozwarstwieniu na skrzep i serwatkę. Wypracowano metody

Tabela 1. Zawartość tłuszczu w różnych gatunkach serów

Kategoria	śmietankowe	pełnotłuste	tłuste	półtłuste	odtłuszczone	chude
podpuszczkowe	50%	45%	40%	20%	10–20%	<10%
kwasowe	55%	42%	30%	15%	–	<14%

oddzielania skrzepu, który następnie osuszano i solono w celu zakonserwowania, co z braku lodówek było stosowaną ówczesnie metodą przedłużenia przydatności potraw do spożycia. Taką metodą obecnie też jest wyrabiany w krajach arabskich kishk. Rzymianie przejęli od Greków umiejętność wytwarzania serów, którą udoskonalili. Mleko krowie i owcze pozostawiano do samoistnego skwaszenia, ale nauczono się także przyspieszać ten proces poprzez mieszanie mleka gałązkami figowymi, dolewanie soku figowego bądź wrzucanie do niego nasion dzikiego ostu. Etruskowie znali metodę ścinania mleka za pomocą podpuszczki, z której później zaczęli też korzystać Rzymianie.

W Cesarstwie Bizantyjskim sery były bardzo popularne i stanowiły podstawowy dodatek do pieczywa. Z czasem wszelkie technologie serowarskie były systematycznie udoskonalane. Najstarsze ze znanych nam również współcześnie rodzajów serów zaczęto wytwarzać około XIV wieku, przy czym w ówczesnych czasach ich produkcję zajmowali się głównie mnisi. Sposób wyrobu sera cheddar opracowano w XIX wieku i miał on w znacznej mierze wpływ na metody produkcji większości znanych nam współcześnie serów. W Szwajcarii 3 lutego 1815 roku rozpoczęto pierwszą przemysłową produkcję sera. Natomiast do Polski serowarstwo dotarło zza Karpat (tereny Wołoszczyzny) i oparte było na mleku owczym. Nowe receptury na produkcję serów żółtych przybyły do kraju wraz z imigrantami ze Szwajcarii, Holandii i Niemiec.

Podział serów

Na świecie istnieje kilka tysięcy gatunków serów, szacuje się, że jest ich około 4000. W naszym kraju wytwarzanych jest około 90 gatunków serów. Podział serów dokonywany jest ze względu na technologię wytwarzania i typ procesu dojrzewania, a wyróżnić można następujące cztery ich rodzaje: *podpuszczkowe*, *kwasowe*, *kwasowo-podpuszczkowe* (cottage cheese) i *zwarowe* (ricotta). Najbardziej złożoną grupą są sery podpuszczkowe: miękkie z porostem pleśniowym (brie, camembert), miękkie z przerostem pleśniowym (np. roquefort, gorgonzola), miękkie pomazankowe (bryndza), półtwarde (np. ser tyłczycki, ser limburski) i twarde (np. ementaler, parmezan, radamer, gouda, mozzarella żółta). Z kolei sery kwasowe dzieli się na: niedojrzewające i są to twarogi (popularnie określane jako sery białe) oraz dojrzewające, tzw. gomółka. Podział serów podpuszczkowych i kwasowych ze względu na zawartość tłuszczu obrazuje Tabela 1.

Ponadto sery dzieli się ze względu na to, z jakiego mleka powstały, na: sery krowie, sery owcze i sery kozie. Sery krowie należą do najbardziej popularnych na świecie.

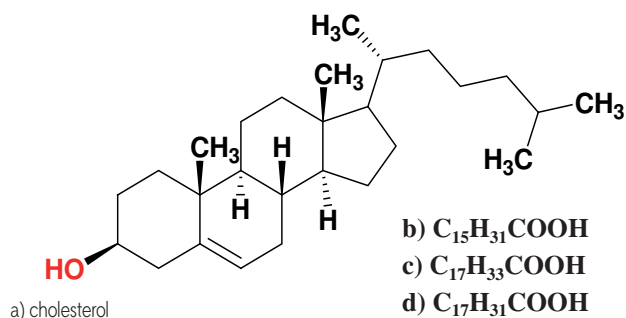
W Hiszpanii, Grecji, a także w południowej Polsce bardzo popularne są sery owcze, które produkowane są w czasie miesięcy letnich odpowiadających okresowi dojzenia owiec i sprzedawane do około października.

Składniki odżywcze serów

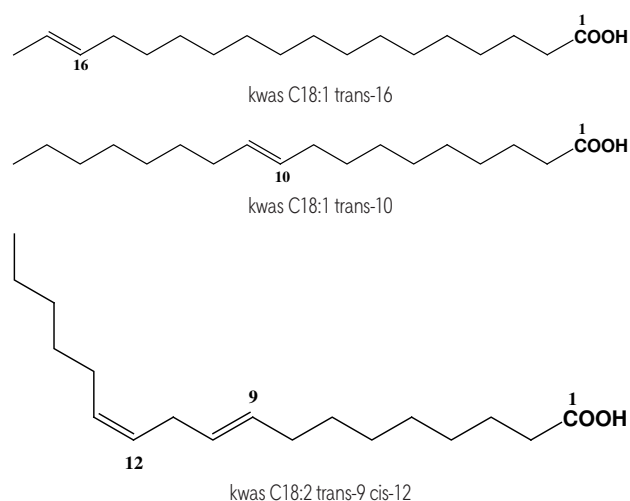
Sery zawierają w swoim składzie różne białka, tłuszcze, węglowodany i naturalnie występującą sól. Zwłaszcza sery żółte są bardzo kaloryczne, ich wartość energetyczna to nawet 300–500 kcal/100 g (Tabela 2). W większości produktów serowarskich w dużych ilościach występują także różnorodne tłuszcze oraz cholesterol (Rys 1). Skład kwasów tłuszczowych uzależniony jest od gatunku bydła, a także od pór roku. W serach znajdują się tłuszcze zawierające zarówno kwasy tłuszczowe nasycone, jak i nienasycone. Ich źródłem jest tłuszcz mleczny, stanowiący skomplikowaną mieszaninę 400–500 różnorodnych kwasów tłuszczowych. Kwasy tłuszczowe zawarte w mleku dzieli się na: nasycone krótkołańcuchowe (C4, C6, C8 i C10), nasycone długołańcuchowe, jednonienasycone i wielonienasycone. Kwasy tłuszczowe nasycone stanowią przy tym średnio prawie 60%, kwasy nienasycone 30%, a w tym kwasy tłuszczowe jednonienasycone to około 2,7%.

Sery zawierają głównie parzystowęglowe kwasy tłuszczowe, choć stwierdzono też obecność w mleku krowim kwasów tłuszczowych nieparzystowęglowych (C11 (kwas undekanowy, C11:0), C13 (kwas tridekanowy, C13:0), C15 (kwas pentadekanowy, C15:0) i C17 (kwas heptadekanowy/margarynowy, C17:0) stanowią około 2,8% ogólnego składu), a także kwasów izomerycznych o łańcuchach rozgałęzionych (około 3,5% ogólnego składu), jest to jednak niewielki procent w stosunku do ogólnej ilości kwasów tłuszczowych. Występują też nienasycone kwasy tłuszczowe z wiązaniami podwójnymi: obok znanych „cis” układów również te z wiązaniami podwójnymi w formie „trans”. Przykładowo, kwas tłuszczowy C18:1 trans-16, oznacza osiemnastowęglowy kwas jednonienasycony z wiązaniem trans przy 16 atomie węgla. Na Rysunku 2 przedstawiono kwasy tłuszczowe jednonienasycone i wielonienasycone z wiązaniem podwójnym w formie trans.

Wśród kwasów wielonienasyconych zawartych w tłuszczu mlecznym najwięcej jest kwasu linolowego. Zawartość kwasów tłuszczowych w tłuszczu mlecznym uzależniona jest od wielu czynników, między innymi, jak wspomniano wyżej, od pory roku. Przykładowo w okresie zimowym krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe C4–C10 stanowią 10,6%, długołańcuchowe C11–C20 (głównie kwas palmitynowy) to 72%, przy czym jednonienasycona kwasy tłuszczowe C10–C20 (głównie kwas oleinowy) stanowią 27,5%, a wielonienasycone C18 to 3,2%. Natomiast



Rysunek 1. Składniki serów: a) cholesterol, b) kwas palmitynowy, c) kwas oleinowy, d) kwas linolowy.



Rysunek 2. Przykładowe kwasy tłuszczowe nienasycone zawierające wiązanie podwójne w formie „trans”

w okresie letnim krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe C4-C10 stanowią 9,5%, długołańcuchowe C11-C20 to 65,5%, przy czym jednonienasycone kwasy tłuszczowe C10-C20 stanowią 30,8%, a wielonienasycone C18 to 3,7%.

Zawartość białka, tłuszczów, węglowodanów, soli oraz kaloryczność wybranych serów zestawiono w Tabeli 2.

Sery są przetworami pochodzącymi z mleka, więc stanowią dobre źródło **wapnia** dla organizmu człowieka, przykładowo jeden plasterzek żółtego sera zawiera ok. 160-200 mg tego pierwiastka. Według zaleceń osoby w wieku 19-50 lat powinny dla prawidłowego funkcjonowania organizmu dostarczać dziennie optymalnie 1000 mg wapnia (DRW – Dzienna Wartość Referencyjna), a osoby po 50. roku życia – już 1300 mg. Maksymalna dzienna dawka dla zdrowego dorosłego człowieka nie powinna przekraczać 2,5 g. Jednak osoby cierpiące na kamicę nerkową powinny wystrzegać się nadmiernego spożywania produktów wysokowapniowych, gdyż może to powodować ograniczenie wchłaniania pierwiastków, takich jak żelazo, magnez i cynk. Warto też zaznaczyć, że prawidłowe wchłanianie wapnia następuje w obecności witaminy D. Niedobory wapnia mogą występować u osób z dietą wysokobiałkową oraz wysokosodową, wapń jest wtedy wydalany z moczem. Najlepiej przyswajalny jest wapń zawarty w mleku i jego przetworach. W związku z wysoką zawartością

kwasów tłuszczowych sery nie są wskazane do spożycia przez osoby cierpiące na nadwagę, nadciśnienie tętnicze oraz choroby układu krążenia. W celu zaspokojenia potrzeby organizmu na wapń należy do diety wprowadzić inne zastępcze produkty spożywcze, a także zalecić można takim osobom spożycie wyrobów z mleka koziego, odznaczającego się niższą zawartością tłuszczów. Ponadto sery zawierają szereg mikro- i makroelementów takich jak: magnez, fosfor, potas, sód i chrom. Tabela 3. przedstawia orientacyjne zawartości wapnia w różnych gatunkach serów.

Poza białkami, tłuszczami, węglowodanami i solą w serach naturalnie znajduje się mnóstwo witamin: B₁₂, B₆, kwas pantotenowy, witaminy A, witamina H, witaminy K – ich orientacyjne zawartości zestawiono w Tabeli 4. Sery natomiast nie zawierają błonnika ani witaminy C, które to składniki należy spożyć łącząc w posiłkach sery wraz z warzywami i/lub owocami np. na kanapkach i/lub w sałatkach.

Uznaje się, że mleko oraz jego różnorodne przetwory mogą być czynnikami alergizującymi ze względu na obecność 30 różnorodnych białek: kazein (α -s1-kazeina i β -kazeina) oraz białek serwatki (głównie α -laktoalbuminy i β -laktoalbuminy). Ponadto nie powinny ich spożywać osoby z nietolerancją laktozy (cukier mleczny), chyba że zastąpi się je coraz bardziej popularnymi produktami bezlaktozowymi.

Produkcja sera

Proces produkcji sera rozpoczyna tak zwana normalizacja, polegająca na wyrównaniu zawartości tłuszczu w mleku przeznaczonym do produkcji sera. Następnie takie mleko zostaje poddane pasteryzacji, która co prawda nie jest konieczna dla serów twardych, ale jednak powszechnie stosowana. Pasteryzacja jest procesem polegającym na odpowiednim podgrzaniu mleka w celu zahamowania działania enzymów w nim zawartych oraz rozwoju drobnoustrojów chorobotwórczych przy jednoczesnym zachowaniu właściwości odżywczych i smakowych. W kolejnym etapie do mleka zostają dodane charakterystyczne dla danego gatunku sera bakterie – kultury startowe, których zadaniem jest przetworzenie laktozy do kwasu mlekowego, co pozwala na wyciekanie serwatki.

Kultury startowe (lub starterowe) to wyselekcjonowane mieszanki szczepów bakterii, które poprzez swoją pracę nadają serowi charakterystyczny smak, aromat, wygląd i kolor. Logicznym jest zatem wniosek, iż kultury należy dobierać odpowiednio do danego sera. np. do sera Gouda dodawana jest kultura MSE, do Parmezanu – PG, do Mozzarella – M, do fety – MFC – jak wiadomo, wszystkie wymienione tu sery znacznie się od siebie różnią. Kultur startowych do serów jest około 20 różnych rodzajów. Ponadto, niektóre z bakterii dodawanych w procesie tworzenia sera wytwarzają intensywnie dwutlenek węgla, czego efektem są „oka” – dziury w serach.

Kolejne etapy produkcji serów są już zróżnicowane i sery, które powstają w ich wyniku zostają zaklasyfikowane jako: podpuszczkowe, kwasowe, kwasowo-podpuszczkowe.

Tabela 2. Skład przykładowych serów

Twarogowe (kwasowe niedojrzewające i dojrzewające)					
	Białko [g]	Tłuszcz /tłuszcze nasycone [g]	Węglowodany [g]	Sól [g]	Kaloryczność [kcal]
Twaróg wędzony	18	9,0/6,0	3	1,2	165
Twaróg krajanka	16	4,0/2,8	3,1	0,08	118
Serek solankowy półtłusty	13	12/7,8	7,5	2,7	190
Serek poznański	8,2	7,0/4,7	4,5	0,1	114
Serek twarogowy śmietankowy	7,8	22/15	3,8	0,9	244
Serek grani	11	4/2,8	2,4	0,7	90
Serek wiejski	11	5/2,5	2,5	0,7	99
Serek wiejski lekki	12	3/2	2,5	0,7	85
Serek kozi twarogowy	9,1	11/7,1	4,0	0,92	151
Bryndza sądecka	17	22/14	1,4	2,5	275
Kaszebszczi ser dojrzewający	23	18,0	1	1,0	366
Ser smażony	21	9,5	28	2,0	181
FETA	16	24,2/15	0,2/<0,1	3,0	282
Sery żółte (podpuszczkowe twarde)		22/14	0	1,7	298
Salami	25				
Cheddar	25,4	34,9/21,7	0,1	1,8	416
Pleśniowe (podpuszczkowe miękkie)					
Zielony	20	31/21	1,8	2,5	366
Niebieski	19	32/19	1,4	2,5	370
Złoty lazur	18	30/20	1,8	2,5	349
Camembert	18	31/22	1,3/<0,01	1,7	356
podpuszczkowe miękkie					
Mozzarella	17	18,0/13,0	2,0	0,70	238
Serki topione					
Tylżycki	10	16/10	9	2	220
Gouda	10	16/10	9	2	220

Tabela 3. Zawartość wapnia w różnych gatunkach serów mg/100 g produktu

Gatunek sera	mg/100 g produktu	Gatunek sera	mg/100 g produktu
Parmezan	1109	Brie	600
Edamski	867	Feta	500
Gouda	807	Topiony edamski	350
Salami	800	Ricotta z serwatki	207
Szwajcaski	791	Mozzarella	200
Provodone	756	Ser biały chudy 0.5%	96
Monterey jack	746	Ser biały półtłusty	94
Cheddar	712	Ser biały tłusty	88
Roquefort	662	Twarożek ziarnisty	80
Pimento cheese	614	Serek homogenizowany	79
Ser kozi	298		

Tabela 4. Wartości [mg/100g lub j.m./100g] poszczególnych witamin zawartych w serach

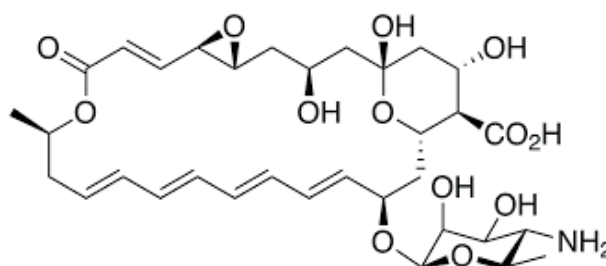
Witamina	A	K	H	kw. pantotenowy	B ₁₂	B ₆	D
				mg/100g		j.m./100g	
ilość	320	10-50	3-5	130-960	0,6-1,7	0,02-0,09	50

Do produkowania *serów podpuszczkowych* stosuje się podpuszczkę. Podpuszczką pochodzenia naturalnego jest enzym otrzymywany z wyselekcjonowanych żołądków cielęcych, a jego działanie polega na ścinaniu białka zawartego w mleku – kazeiny. Podpuszczkę można też wyhodować laboratoryjnie za pomocą specjalnie wyselekcjonowanych i hodowanych mikroorganizmów (pleśni) – jest ona często nazywana „mikrobiologiczną” lub „wegetariańską”. Po wytrąceniu kazeiny działaniem podpuszczki w kolejnym etapie dochodzi do powstania skrzepu. Twór ten jest następnie rozdrabniany, odciskana jest serwatka, a potem formowane są bloki serowe, które następnie są prasowane i na samym końcu solone. Od tego, jakim dalszym procesom poddawany jest skrzep, zależy czy ostatecznie będą to *sery: półtwarde, twarde czy też miękkie*, a te ostatnie dzieli się na *porośnięte pleśnią, przerośnięte pleśnią i pomazankowe*.

Na samym już końcu sery poddawane są procesowi dojrzewania. Dojrzewanie jest złożonym procesem, w trakcie którego grzyby i bakterie rozkładają m. in. laktozę przetwarzając ją na kwas mlekowy, a ponadto rozkładają białka, pod ich wpływem zachodzi też hydroliza tłuszczów. Wszystkie te procesy warunkują końcowy charakterystyczny smak i zapach danego gatunku sera.

Sery kwasowe wytwarzane są przez dodanie do mleka odpowiednich kultur bakterii lub kwasów takich jak octowy lub cytrynowy, co powoduje powstanie skrzepu i serwatki. W następnym etapie skrzep się kroi, dogrzewa, płucze, odsacza, prasuje i formuje. Znaczna część serów kwasowych jest poddawana procesowi dojrzewania. Kolejną grupą serów są *podpuszczkowo-kwasowe* otrzymywane w wyniku dodania do mleka zarówno podpuszczki jak i kultur bakteryjnych. Kolejną, czwartą grupą są *sery zwarowe*, które można uważać za podgrupę serów podpuszczkowych. Wytwarza się je przez podgrzanie masy serowej, która wcześniej była poddana działaniu podpuszczki. Sery topione otrzymywane są w wyniku stopienia jednego lub nawet kilku gatunków sera twardego wraz z dodatkiem śmietany, mleka lub masła i odpowiednich topników.

Sery półtwarde i twarde typu: sery szwajcarskie, gouda, parmezan oraz inne muszą nieco poleżakować zanim nabiorą swojego charakterystycznego smaku i zapachu, a czasem i dziur wewnątrz. Proces dojrzewania serów odbywa się w pomieszczeniach, w których temperatura oscyluje w granicach 5-17 °C. Ważne jest to, że różne gatunki serów potrzebują różnych temperatur. Jednak jest dużo serów, które nie wymagają procesu dojrzewania np. ser koryciński, feta, mozzarella, twarogi.



Rysunek 3. Wzór cząsteczki natamycyny

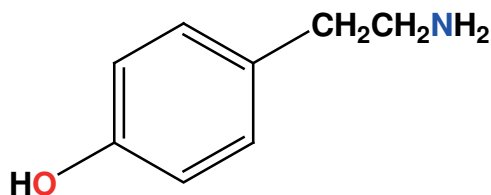
Dodatkowe składniki serów

Niestety obecnie do serów twarogowych, żółtych oraz topionych dodaje się też składniki, które zasadniczo nie mają znaczenia dla procesu ich produkcji, ale sprawiają, że produkt jest atrakcyjniejszy dla konsumenta: poprawiające ich wygląd (zabarwienie i/lub konsystencję), trwałość (mają działanie konserwujące), stabilizatory (np. najczęściej jest to chlorek wapnia E509) czy też topniki i/lub emulgatory, substancje zagęszczające, a także środki antyadhezyjne.

Konserwanty dodawane do serów to głównie azotan sodu E251, azotan potasu E252, kwas sorbowy E200 i sorbiniany E201 Na, E202 K, E203 Ca. Zdarza się, że dodatkiem jest związek o symbolu E235 – natamycyna (Rys. 3). Natamycyna jest organicznym związkiem o wzorze sumarycznym C₃₃H₄₇NO₁₃ i odznacza się silnym działaniem przeciwwgrzybiczym. Należy ona do grupy antybiotyków polienowych, które są otrzymywane w hodowli bakterii z rodzaju *Streptomyces*, np. *S. natalensis* lub *S. chattanogensis*.

Innym konserwantem stosowanym między innymi przy produkcji serków topionych jest E234 – *nizyna* (antybiotyk, bakteriocyna) – wytwarzany przez *Streptococcus lactis*. Nizyna jest policyklicznym peptydem składającym się z 34 aminokwasów, związkiem o wzorze sumarycznym C₁₄₃H₂₃₀N₄₂O₃₇S₇. Ponadto konserwantem może być lizozym z białka jaja kurzego. Lizozym E1105 może wywoływać bóle głowy i reakcje alergiczne.

Barwnikami są głównie substancje pochodzenia naturalnego, które dodawane głównie do serów twardych i półtwardych (popularnie nazywanych żółtymi), nadają im barwę żółtą czy żółtopomarańczową. Są to: karoteny E160a, annato E160b, ekstrakty z papryki 160c czy kurkumina E100. Barwę czerwonawą zapewniają antocyjany E163, zieloną lub zielonkawo-niebieską – chlorofile i chlorofiliny E140 oraz kompleksy miedziowe chlorofilu i chlorofilu E141. Bywa, że barwniki dodawane są też



Rysunek 4. Wzór strukturalny cząsteczki tyraminy.

do serów pleśniowych np. karoteny do sera pleśniowego Gold. Barwnik annato dodawany jest między innymi do serów Mimolette i Red Leicester. Ser Red Marbled zabarwany jest z użyciem barwnika E120 (koszenila, karminy, kwas karminowy). Karoteny znajdują się w serach dojrzewających żółtych i pomarańczowych oraz w serkach topionych. Ponadto do tych serów dodaje się też barwnik E160 – kapsaicynę.

Emulgatory, dodawane zazwyczaj do produkcji serów topionych, mają na celu poprawienie ich konsystencji i mogą to być na przykład sole, takie jak cytrynian potasu E330.

Substancje zagęszczające to: karagen E407, guma ksantanowa E415 (otrzymywana sztucznie, ale pozyskiwana ze składników naturalnych, jest w pełni bezpieczna dla naszego zdrowia), guma karobowa E410, mączka chleba świętojańskiego (środek naturalny, Carob, Carubin, Arobon – wyciąg z nasion *Ceratonia siliqua* L.).

Środki antyadhezyjne stosowane w serach to lecytyny słonecznikowe (E322).

Pleśnie w serze

Ogólnie jest przyjęte, że nie należy spożywać produktów spożywczych, jeśli znajduje się na nich pleśń, zaleca się taki produkt wyrzucić w całości i usunąć też inne produkty, które były w bezpośrednim kontakcie z pleśnią. Jednak, jak się okazuje, są produkty spożywcze, które można z pleśnią zjadać. Należą do nich tzw. pleśnie szlachetne, pochodzące ze szczepów grzybów z rodzaju *Penicillium* (np. *Penicillium roqueforti*, *P. candidum*, *P. chrysogenum*, *P. nalgiovense*). Pleśniami takimi bywają porośnięte różne wędliny i sery, jednak są to ściśle kontrolowane porosty grzybów pleśniowych, które mają nadać produktom szczególny smak i aromat. W przypadku serów rozróżnić można dwa ich rodzaje: z przerostem pleśni, np. gorgonzola i z porostem pleśni, czyli brie i camembert.

Istnieją też gatunki serów, które są zarazem porośnięte pleśnią (biała otoczka na zewnątrz sera) jak i z przerostem np. niebieskiej pleśni wewnątrz. Trzeba mieć na uwadze jednak to, że wymienione wyżej grzyby pleśniowe mogą zmieniać swoją aktywność metaboliczną, czyli mogą zmieniać ilość i sposób wytwarzania mykotoksyn w zależności od podłoża, na którym się znajdują, a tym samym mogą być w pewnych warunkach bardziej toksyczne. Oznacza to, że te grzyby pleśniowe np. *P. roqueforti* przeniesione za pomocą np. noża w trakcie kro-

jenia (sera czy wędliny pokrytej pleśnią) na inne sery lub wędliny mogą rozpocząć niekontrolowany wzrost wraz z wytworzeniem szkodliwych mykotoksyn. Bardzo istotne jest zatem przechowywanie serów pleśniowych typu roquefort czy camembert w osobnych pojemnikach, a nie wraz z pozostałymi produktami spożywczymi.

W serze pleśniowym Gold zawarte są kultury bakterii fermentacji mlekowej *Lactobacillus acidophilus* LA-^{5®} oraz pleśń szlachetna *Penicillium roqueforti*. Sery te nawet po zapakowaniu i przekazaniu od producenta do sprzedaży ulegają ciągłej przemianie – dojrzewaniu, dlatego może zmienić się ich smak i konsystencja, na początku są twarde, a z czasem miękką. Na serze typu camembert znajdują się pleśnie gatunku *Penicillium candidum* i *Geotrichum candidum*.

Sery pleśniowe mają stosunkowo dużo sodu w postaci soli (Tabela 2), która, jak wiadomo, spożyta w nadmiarze podnosi ciśnienie tętnicze krwi i sprzyja obrzękom. Poza tym sery te zawierają tyraminę (4-hydroksyfenyloetyloaminę) $C_8H_{11}NO$ (Rysunek 4). Jest to biogenna amina – hydroksylowa pochodna fenyletyloaminy, której działanie prowadzi do wzrostu ciśnienia tętniczego i nagłych skurczów naczyń krwionośnych, a to z kolei może wywoływać migreny. Należy też mieć na uwadze, że tego typu serów nie zaleca się kobietom w ciąży ze względu na to, że ta amina może nasilić skurcze macicy, a tym samym zwiększyć ryzyko przedwczesnego porodu czy nawet poronienia. Amina ta występuje też w pokarmach pochodzenia roślinnego, takich jak: awokado, banany (szczególnie przejrzałe), figi, bób, czekolada i zwierzęcego, takich jak: kielbasy (salami, pepperoni, kielbasa bolońska), podroby (wątroba wołowa, wątróbka z kurczaka), sery (parmezan, romano, cheddar, ementaler, camembert, brie, blue, mozzarella, roquefort, stilton, gruyere), ryby (marynowane, solone, wędzone), kawior. W organizmie za metabolizm tyraminy odpowiedzialny jest enzym monoaminooksydaza (MAO).

Prawo Wspólnot Europejskich dotyczące sera

W 1987 roku postanowiono, że w Rozporządzeniu Komisji (EWG) termin „ser” zarezerwowany zostanie jedynie dla wyrobów z mleka. Przepis ten zatem dotyczy państw Unii Europejskiej – nazwa ser może być zamieszczona wyłącznie na produkcie sporządzonym w 100 procentach z mleka. Terminu „ser” nie można zatem umieszczać na opakowaniach produktów, jeśli w ich składzie znajduje się np. olej roślinny. Jednak jeśli dokładnie przeanalizować etykiety serowych produktów w naszym kraju i nie tylko,

zwłaszcza w dużych sieciowych sklepach, to niestety może się okazać, że pod nazwą "ser" ukrywa się produkt seropodobny w niższej niż prawdziwy ser cenie.

Produkty seropodobne

Obecnie poza „zwykłymi” serami na półkach sklepowych dostępne są też tak zwane „produkty seropodobne”. Kwestia ta dotyczy głównie serów żółtych, gdyż to w ich przypadku producenci starają się obniżyć cenę produktu serowego poprzez częściowe zastąpienie tłuszczu mlecznego tańszym tłuszczem roślinnym. Innymi „ciekawymi” składnikami tego typu produktów seropodobnych są takie substancje jak skrobia, lecytyna sojowa, czy mleko w proszku, których zadaniem w takim produkcie spożywczym jest poprawienie jego konsystencji (tłuszcze roślinne z natury płynne sprawiają, że produkty seropodobne są znacznie bardziej miękkie bez tych dodatków względem ich prawdziwych odpowiedników).

Przechowywanie sera

Optymalna temperatura, w której należy przechowywać sery uzależniona jest od ich rodzaju: w niższych temperaturach około 7-8 °C umieszcza się sery półtwarde, natomiast te twarde mogą być przechowywane w nieco wyższej, bo około 12 °C. Istotne jest też to w czym są przechowywane, np. w papierze, folii spożywczej lub aluminiowej czy w szczelnych pojemnikach, co dotyczy zwłaszcza serów o intensywnych zapachach. Należy też mieć na uwadze, że w lodówkach z obecnie bardzo popularnym systemem 'no frost' artykuły spożywcze, w tym też i sery, szybko obychają, więc zapewne owinięcie wyłącznie papierem nie zabezpieczy ich przed utratą wilgoci. Sery te, zwłaszcza żółte, które chce się podać np. jako danie na desce serów, należy serwować w temperaturze pokojowej, więc należy je przygotować do spożycia ok. godziny przed posiłkiem.

Serki topione

Tak popularne i dla wielu osób smaczne serki topione kryją w swoim składzie niestety nie tylko prawdziwy ser, którego każdy by oczekiwał, ale całe mnóstwo dodatków. Jest to produkt spożywczy wysokoprzetworzony, odznaczający się wysoką kalorycznością i niezbyt korzystnymi wartościami odżywczymi, za to zawierający składniki poprawiające smak, konsystencję i smarowalność. W serkach topionych prawdziwego sera jest najwyżej około 10-28%. Zawierają ponadto: odtłuszczone mleko (w proszku), serwatkę w proszku (z mleka), białka mleka, masło, sole emulgujące: E450, E452, E331, E341, E339 (czyli między innymi difosforany, polifosforany, fosforany sodu), stabilizatory: karagen, E1422, E466, E415, zagęszczacze: skrobię kukurydzianą, mączka chleba świętojańskiego, substancje konserwujące: azotan potasu, lizozym (z jaj), regulator kwasowości: kwas cytrynowy lub cytrynian sodu, sól, barwniki (karoteny lub annato).

Ciekawostki serowe

Spożywanie serów ma dobroczynny wpływ na nastrój i poziom energii życiowej, gdyż w serach w dużych ilościach występuje aminokwas tyrozyna. Związek ten wpływa korzystnie na samopoczucie, jest jednym z czynników zwiększających odporność organizmu na stres. W sytuacji niedoboru tyrozyny w organizmie następuje obniżenie poziomu dopaminy, a jej niedobory są jedną z przyczyn zachorowań na depresję. Ponadto tyrozyna jest niezbędnym aminokwasem przy produkcji kolagenu, substancji odpowiedzialnej za elastyczność i sprężystość skóry. Kolejnym zadaniem tyrozyny w organizmie człowieka jest jej udział w syntezie melaniny, która wpływa na właściwe zabarwienie włosów i pigmentację skóry. Poza tym tyrozyna związana jest z prawidłowym tempem metabolizmu poprzez obniżanie apetytu i wywoływanie uczucia sytości.

Podsumowanie

Sery w różnej postaci są znane ludziom od wieków. Ich sposoby otrzymywania były i są nadal doskonalone, o czym świadczy bogactwo różnorodnych gatunków sera będących specjalnymi regionalnymi przysmakami (tak bardzo popularne i lubiane w naszym kraju oscypki, faruki czy mający swoich smakoszy ser smażony) lub wręcz wizytówkami danych krajów, jak choćby dobrze znana grecka feta i włoska mozzarella. Choć sery są cennym źródłem wielu składników odżywczych, w tym i witamin, to należy pamiętać, że w szczególności te żółte są bardzo kaloryczne, więc na co dzień w zupełności wystarczą 2-4 plasterki takiego sera, a raz na jakiś czas oczywiście można zasmakować w daniach z tym tak pysznym stopionym żółtym serem.

Eksperyment laboratoryjny

– otrzymywanie sera twarogowego

Odczynniki:

- 0,5 dm³ mleka "prosto od krowy"
- szczypta kwasu cytrynowego

Sprzęt

- zlewka poj. 1 dm³
- płytka grzejna
- krystalizator
- bagietka
- pieluszka tetrowa
- lejek

0,5 dm³ mleka "prosto od krowy" umieścić w zlewce i dodać szczyptę kwasu cytrynowego, tak by zaobserwować pojawienie się grudkowatego osadu – formowanie skrzepu. Następnie, aby zmaksymalizować efekt ścinania się, należy umieścić zlewkę w łaźni wodnej (krystalizatorze z wodą) na płytce grzejnej i podgrzewać, mieszając bagietką. Po ochłodzeniu powstały skrzep oddzielić od serwatki poprzez sączenie przez lejek zwykły, w którym wcześniej należy umieścić pieluszkę tetrową, co umożliwi sprawne oddzielenie skrzepu z lejka. Następnie pieluszkę dobrze zacisnąć, co zagwarantuje skuteczne odsączenie nadmiaru wody. Tak otrzymany twaróg można zważyć i porównać jego masę z masą użytego mleka.

Zadania.

Zadanie 1.

Wiedząc, że osoba dorosła w wieku 30 lat potrzebuje dziennie dostarczyć do organizmu 1000 mg wapnia, oblicz jaką ilość wymienionych niżej serów należy spożyć.

- Mozzarella zawiera 200 mg wapnia w 100 g sera,
- Ser żółty zawiera 807 mg wapnia na 100 g sera
- Feta zawiera 500 mg na 100 g sera
- Ser biały chudy 96 mg na 100 g sera
- Serek homogenizowany 79 mg na 100 g sera.

Odpowiedzi: a) 500 g, b) 123 g, c) 200 g, d) 1042 g, e) 1265 g.

Zadanie 2.

Dzienne zapotrzebowanie na witaminę D dla osób powyżej 18 roku życia wynosi 5 mg. Oblicz, ile kilogramów sera żółtego należałoby zjeść, aby tylko z tego źródła pokryć dzienne zapotrzebowanie na tę witaminę, jeśli na 100 g tego produktu przypada 50 j.m. (jednostek międzynarodowych, 1 jednostka międzynarodowa = 0,025 µg = 0,000025 mg).

Odpowiedź: Skoro na 100 g sera przypada 0,025 µg, to 5 µg witaminy D zawarte jest w 20000 g (20 kg).

Zadanie 3.

Kobalamina (witamina B₁₂) jest istotna dla organizmu człowieka, gdyż jest niezbędna do tworzenia elementów morfotycznych krwi, a jej niedobór może prowadzić do zaburzeń w układzie krwiotwórczym, nieodwracalnych

uszkodzeń w układzie nerwowym oraz niedokrwistości megaloblastycznej. Jeśli wiadomo, że w 100 g twarogu zawarte jest 0,6 mg, a w żółtym serze 1,7 mg, oblicz jakie ilości tych serów należy spożyć, aby zapewnić 50% zapotrzebowanie na tę witaminę dla osób powyżej 18 roku życia (zalecane dzienne zapotrzebowanie to 3 mg).

Odpowiedź:

100 g twarogu zawiera 0,6 mg kobalaminy, gdyby założyć 100% dziennego zapotrzebowania, to należałoby spożyć 500 g twarogu, natomiast przy 50% - 250 g.

100 g żółtego sera zawiera 1,7 mg kobalaminy, gdyby założyć 100% dziennego zapotrzebowania, to należałoby spożyć 176,5 g sera żółtego, natomiast przy 50% - 88,25 g.

Zadanie 4.

Kwas pantotenowy uczestniczy w metabolizmie białek, tłuszczów i węglowodanów oraz jest niezbędny w reakcjach dostarczających energii do syntezy np. steroli w organizmie człowieka. Ze spożytych pokarmów wchłania się tylko 40-60% tego związku. Oblicz, ile sera należy spożyć w ciągu dnia żeby dostarczyć organizmowi 6,5 mg przyjmując 50% wchłanianie oraz, że w danym gatunku sera na 100 g przypada 600 mg tego związku.

Odpowiedź:

Jeśli na 100 g sera przypada 600 mg kwasu pantotenowego, to przy wchłanianiu tylko 40-60% tego związku z pokarmów, oraz przyjmując, że dzienne zapotrzebowanie to 6,5 mg należy spożyć 1,08 g i przyjmując 50% wchłanianie $x \cdot 2 = 2,16$ g sera.

Zadanie 5.

W tabeli zestawiono temperatury topnienia poszczególnych kwasów tłuszczowych. Przeanalizuj te dane i sformułuj odpowiedni wniosek opisujący zależność pomiędzy długością łańcucha węglowego a temperaturą topnienia. Wyjaśnienie: zapis C10:0 oznacza kwas dekanowy (kwas tłuszczowy nasycony).

Kwas tłuszczowy	C10:0	C11:0	C12:0	C13:0	C14:0	C15:0	C16:0	C17:0	C18:0
Temperatura topnienia [°C]	30-31	28-31	44-46	41-42	58-59	51-53	63-64	59-61	69-70

Odpowiedź:

Wraz ze zwiększaniem się ilości atomów węgla w cząsteczkach kwasów tłuszczowych wzrasta ich temperatura topnienia, przy czym obserwuje się zależność, że dla kwasów tłuszczowych parzystowęgłych C10-C18 jest to zmiana w zakresie 30-70 °C, a dla nieparzystowęgłych C11-C17 w zakresie 28-61 °C.

Zadanie 6.

Zapisz w postaci wzorów półsumarycznych kwasy tłuszczowe nieparzystowęgłe: C11 (kwas undekanowy, C11:0), C13 (kwas tridekanowy, C13:0), C15 (kwas pentadekanowy, C15:0) i C17 (kwas heptadekanowy/margarynowy, C17:0) zawarte w tłuszczu mlecznym stanowiące około 2,8% ogólnego składu kwasu tłuszczowego.

Odpowiedź:

CH₃(CH₂)₉COOH, CH₃(CH₂)₁₁COOH,
CH₃(CH₂)₁₃COOH, CH₃(CH₂)₁₅COOH.

Zadanie 7.

W mleku zawartość tłuszczu mlecznego wynosi około 5%. W przybliżeniu 1 kilogram sera wymaga użycia około 10 litrów mleka, czyli zawartość tłuszczu w 1 kg sera wynosi 50%. Oblicz masy poszczególnych frakcji kwasów tłuszczowych wiedząc, że tłuszcz mleczny został wydzielony z 12 dm³ mleka. Zawartość kwasów tłuszczowych krótkołańcuchowych nasyconych to 10,64%, zawartość kwasów tłuszczowych jednonienasyconych to 27,51%, zawartość kwasów tłuszczowych wielonienasyconych to 3,18%, a zawartość kwasów tłuszczowych długołańcuchowych nasyconych to 58,67%.

Odpowiedź:

Z 12 dm³ mleka otrzymać można 1,2 kg sera, który zawiera 600 g tłuszczu mlecznego. Wiedząc, że w skład tego tłuszczu 69,31 % kwasów nasyconych i 30,69 % kwasów nienasyconych, to po odpowiednich obliczeniach otrzymuje się: 63,84 g kwasów tłuszczowych krótkołań-

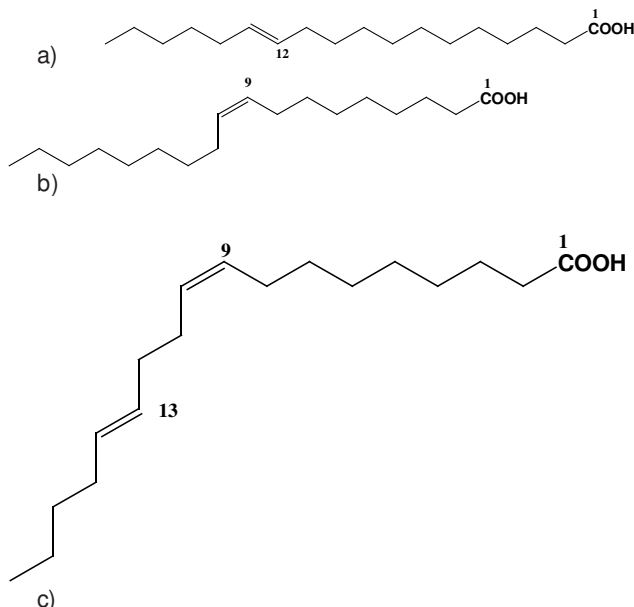
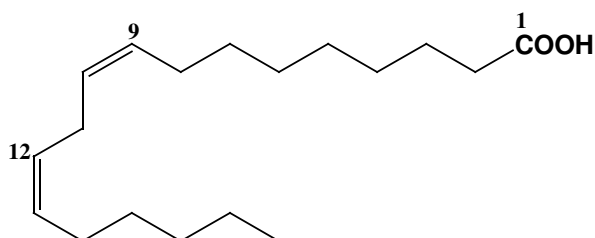
cuchowych nasyconych, 165,06 g kwasów tłuszczowych jedenonienasyconych, 19,08 g kwasów tłuszczowych wielonienasyconych i 352,20 g kwasów tłuszczowych długołańcuchowych nasyconych.

Zadanie 8.

Na podstawie nazw systematycznych kwasów tłuszczowych napisz ich wzory strukturalne. Wyjaśnienie: zapis kwas C18:2 cis-9 cis-12 oznacza, że kwas ma w cząsteczce osiemnaście atomów węgla i dwa wiązania nienasycone: jedno w pozycji C-12, a drugie w pozycji C-9.

a) kwas C18:2 cis-9 cis-12, b) kwas C18:1 trans-12, c) kwas C18:1 cis-9, d) kwas C18:2 trans-13 cis-9.

Odpowiedź:



Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

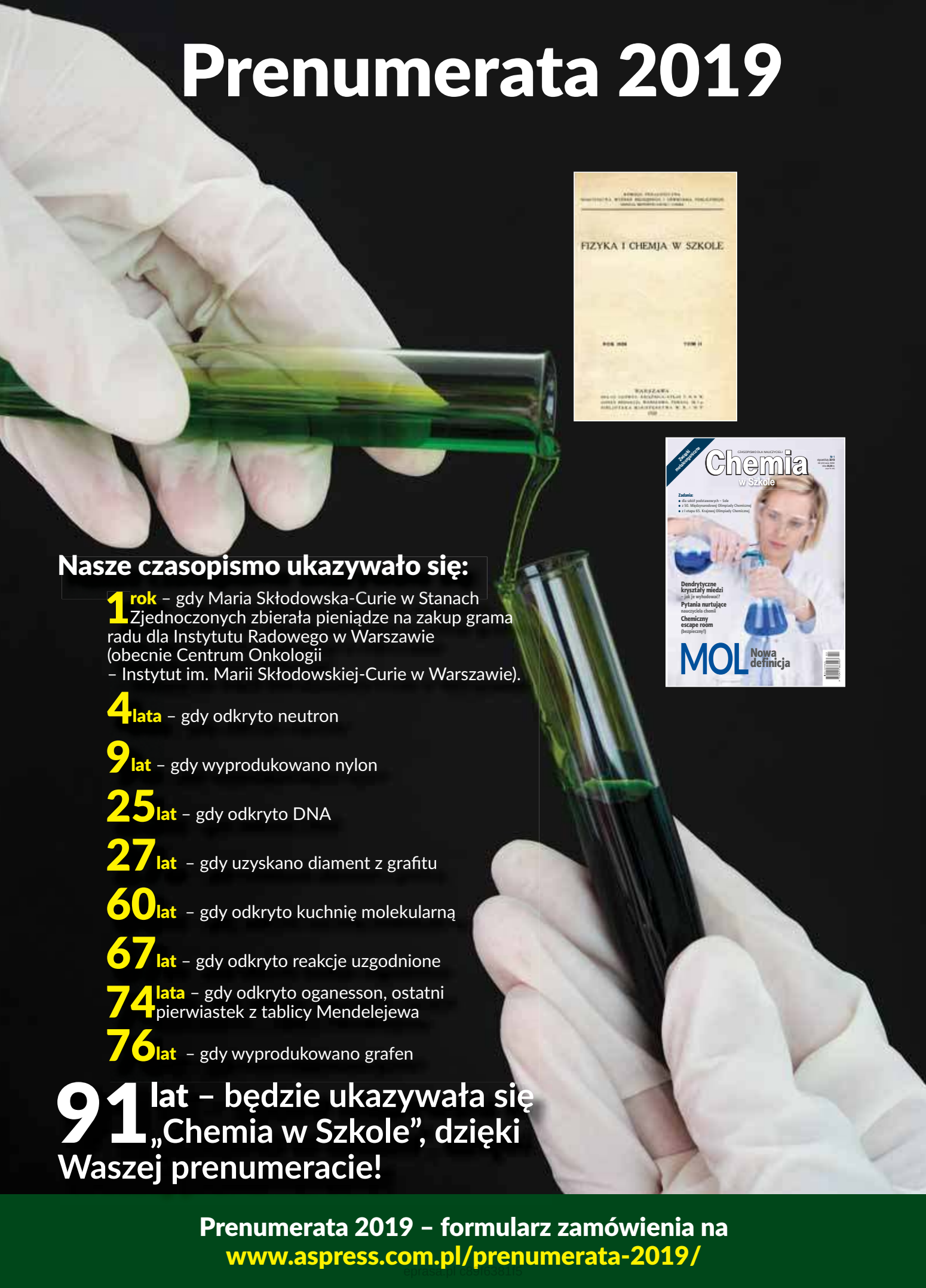
Literatura:

- [1] J. Włodarska, Jak zrobić ser w domu. Wydawnictwo Pascal 2018.
- [2] P. Styś: O serze słów kilka. cojesc.net – blog o zdrowym odżywianiu
- [3] J. Grajewski, M. Twarużek, Zabójcze pleśnie, Wiedza i życie, 2009, nr 5.
- [4] H. Kunachowicz, I. Nadolna, B. Przygoda, K. Iwanow, Tabele składu i wartości odżywczej żywności. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2005.
- [5] J. Gawęcki, L. Hryniewicz (red.), Żywność człowieka, Podstawy nauki o żywieniu, Tom 1. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [6] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan 2003.
- [7] S. Ziemiański, B. Bulhak-Jachymczyk, J. Budzyńska-Topolowska, B. Panczenko-Kresowska, M. Wartanowicz, Żyw. Człow. Metab. 1994, 21, 303-338.
- [8] H. Blitzer, Pastoral Life in the Mountains of Crete. An Ethnoarchaeological Perspective. Expedition Magazine 1990, 32, 3, 34-1.
- [9] M. Salque, P.I. Bogucki, J. Pyzel, I. Sobkowiak-Tabaka, R. Grygiel, et al. Earliest evidence for cheese making in the sixth millennium BC in northern Europe. Nature. Nature Publishing Group. 2012, 493: 522–525. doi:10.1038/nature11698.
- [10] B. E. Wolfe, J. E. Button, M. Santarelli, R. J. Duttonemail. Cheese Rind Communities Provide Tractable Systems for In Situ and In Vitro Studies of Microbial Diversity. Cell. 2015, 158 (2), 422–433.
- [11] R. Carroll, Domowy wyrób serów, wydanie trzecie, Wydawnictwo RM, ISBN: 978-83-7773-225-0
- [12] Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne: *Farmakopea Polska X*. Warszawa: Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, 2014, s. 4276. ISBN 978-83-63724-47-4.
- [13] B. Wróblewska, L. Jedrychowski, Wpływ modyfikacji technologicznych na zmianę właściwości immunoreaktywnych białek mleka krowiego, Alergia astma Immunologia, 2003, (8), 4, 157-164.
- [14] B. Felkner-Poźniakowska, R. Pietrzak-Fiećko, M. Kotlarska, S. Kacprzak, Skład kwasów tłuszczowych tłuszczu mleka krów z chowu alkiezowego w okresie letnim i zimowym, ŻYWNOSĆ Nauka Technologia Jakość, 2012, 1, 80, 81-92.
- [15] J. Barłowska, T. Grodzicki, B. Topyła, Z. Litwinczuk: Physicochemical properties of milk fat from three breeds of cows during summer and winter feeding. Arch. Tierz., 2009, 4 (52), 356-363
- [16] G. Cichosz: Aterogenność tłuszczu mlekowego – rzeczywistość czy mit? Przegl. Mlecz., 2007, 4 (64), 32-34.
- [17] R.G.Jensen: The composition of bovine milk lipids. 1995 to December 2000. J. Dairy Sci., January 2002, 85, 295-350.
- [18] T. Nalecz-Tarwacka: Wpływ wybranych czynników na zawartość funkcjonalnych składników tłuszczu mleka krów. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2006.
- [19] P.W. Parodi: Milk fat in human nutrition. Austral. Dairy Technol., 2004, 59, 3-59.
- [20] B. Reklewska, E. Bernatowicz: Milk functional components – significance for the organism and possibilities for modifying their level in the milk of cows. Appl. Sci. Rep. Anim. Prod. Review, 2003, 71, 47-69.
- [21] M. Wronski, A. Rzemieniecki, Z. Wielgosz-Groth, M. Sobczuk-Szul: Wpływ sezonu i poziomu produkcji mleka na zawartość kwasów tłuszczowych w mleku krów rasy polskiej holsztyńsko-fryzyskiej. Biul. Nauk. UWM, 2009, 30, 95-101.
- [22] Z. Żegarska: Tłuszcz mlekowy jako składnik diety człowieka. Przegl. Mlecz., 1998, 10, 369-371.
- [23] Z. Żegarska, B. Paszczyk: Kwasy tłuszczowe trans w tłuszczu mlekowym. Konf. Nauk. „Tłuszcz mlekowy w żywieniu człowieka”, ART. Olsztyn, 22-23 września 1995.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Zadania z II etapu 65. Krajowej Olimpiady Chemicznej
- Chemia cytrusów
- Właściwości kwasowo-zasadowe aminokwasów

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/