

Zadania z 55. IChO

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 6/2023

367 (LXV) indeks 354562

CENA 40,00 zł.
(w tym 8% VAT)

**WARTOŚCIOWOŚĆ
i jej znaczenia**

**CIAŁA STAŁE I CIECZE
a stała równowagi**



**Na grzyby,
ale ostrożnie!**

SACHARYDY

**Od prostych doświadczeń
do kolorowych kulek**

Nagroda Nobla z chemii 2023

KROPKI KWANTOWE



9 770411 863303



WYDANIE SPECJALNE

„Chemia w Szkole” 2/2023

Wersja elektroniczna

Plik PDF

(wysyłamy na adres email)

Co pomaga!
Na co uważać!
Co szkodzi!

- # Konserwanty w kosmetologii
- # Związki zapachowe
- # Chemiczne modyfikatory włosów
- # Procesy opalania się
- # Peptydy i węglowodany w kosmetologii
- # Kolagen – białko ważne nie tylko dla skóry

**Cena
20 zł**

(w tym 8% VAT)

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

eprasa.pl ffacfe649d



Szanowni Państwo!

Ostatni tegoroczny, a zarazem świąteczny numer naszego czasopisma otwieramy obiecany artykułem o kropkach kwantowych. Za ich odkrycie i rozwój badań nad tym typem nanostruktur przyznana została w tym roku Nagroda Nobla z chemii. Autor niniejszego, bardzo interesującego interdyscyplinarnego opracowania, Pan prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, zajmuje się m.in. nanoczytnikami jonów metali oraz prowadzi zajęcia z inżynierii nanostruktur, w trakcie których studenci samodzielnie otrzymują i badają kropki kwantowe, w sposób dokładnie opisany w artykule i – co bardzo ważne – możliwy do odтворzenia w warunkach szkolnych.

Następnie zapraszamy na powrót do świata makroskopowego. Chociaż jesień pod każdym względem zbliża się ku końcowi, wróćmy do niej wdzięczną pamięcią, dzięki opracowaniu Pani dr inż. Anny-Marii Tryby, aby uzupełnić naszą wiedzę o chemicznym składzie grzybów, zarówno pod względem pożytecznych, jak i – może nawet przede wszystkim – czyhających na niedoświadczonych zbieraczy toksycznych substancji. Bądźmy dobrze przygotowani na następny grzybowy sezon!

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna” godną rekomendacją jest pierwsza część, deklarowanego przez Autorów jako artykuł dyskusyjny, bardzo potrzebnego opracowania o wieloznacznym pojęciu wartościowości, którego przydatność w nauczaniu chemii zależy od etapu jej nauczania, a jest także często kwestionowana. Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pan mgr Leonard Nowakowski wykonali ogromną pracę, aby zaprosić Państwa do tej dyskusji. Z kolei Pani dr Joanna Kurek, kontynuując rozpoczętą w poprzednim numerze tematykę sacharydów, rozszerza uprzednie teoretyczne informacje o konkretnych przepisach laboratoryjnych, dotyczące nie tylko jakościowej, ale także ilościowej analizy cukrów, a ponadto podaje przepis na kolorowe i smaczne kuleczki...

Polecam następnie opracowanie znanego już Państwu z żywiłowego sposobu prezentacji Pana dr inż. Damiana Mickiewicza, który tym razem w sposób bardzo pomysłowy i przekonujący, bez odwoływania się do niemożliwego do wprowadzenia na poziomie szkolnym pojęcia potencjału chemicznego, dyskutuje i wyjaśnia problem pozornego nieuwzględniania czystych faz skondensowanych w wyrażeniach na stałe równowagi reakcji chemicznych. Z pewnością na tego typu opracowania czekają nauczyciele chemii.

Na zakończenie prezentujemy ostatnią część zadań z 55. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Zurychu. Ponownie zachęcam Państwa do refleksji, jak wysoki poziom wiedzy i umiejętności muszą reprezentować nasi UCZNIOWIE, aby w tej konkurencji zdobyć wysokie, medalowe miejsca...

W imieniu Redakcji życzę Państwu spokojnych Świąt i wszelkiej pomyślności w Nowym Roku!

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

CENA 40,00 zł
(w tym 9% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Adobe Stock

NUMER 6 LISTOPAD/GRUDZIEŃ 2023

367 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Spis treści

Wesołych Świąt oraz Szczęśliwego Nowego Roku



Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Kwazikrystały klejone DNA • Kosmiczna synteza telluru • Przełom w syntezie leków?
- Czas na diamenty „in vitro”?

6 Kropki kwantowe • Krzysztof Maksymiuk

Kropki kwantowe od „zwykłych” makroskopowych półprzewodników różnią się wyraźnie właściwościami elektrycznymi i optycznymi, co zdecydowało o ich szczególnym znaczeniu dla fizyki i chemii, a także o ich obecnych i spodziewanych zastosowaniach.

14 Na grzyby – ale ostrożnie! • Anna-Maria Tryba

Przez długi czas uznawane za magiczne, pojawiające się w nocy i mogące przynieść wiele fizycznych i psychicznych doznań, ale i śmierć przy nieprawidłowym rozpoznaniu.



Metodyka i praktyka szkolna

19 W obronie wartościowości. Cz. I (Artykuł dyskusyjny) • Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

Wartościowość jest jednym z podstawowych pojęć przekazywanych uczniom na lekcjach chemii, bez którego trudno wyobrazić sobie początki nauki zapisywania wzorów związków chemicznych, zarówno w postaci sumarycznej, jak i strukturalnej, a także reakcji chemicznych w formie odpowiednich równań.

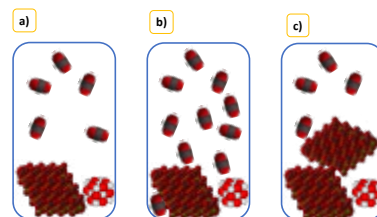
26 Sacharydy – od prostych doświadczeń do kolorowych kulek

- Joanna Kurek

32 Ciała stałe i ciecze a stała

równowagi • Damian Mickiewicz

Pospolitym przypadkiem, wokół którego skupia się edukacja chemiczna, zarówno szkolna jak i akademicka, są reakcje odwracalne w układzie gaz-ciało stałe.



Olimpiady i konkursy

38 55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne.

Cz. II • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik,

Piotr Kwiatkowski, Piotr Guńka

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

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

Kosmiczna synteza telluru

Tellur jest pierwiastkiem występującym w kosmosie w znacznie większym stopniu niż na Ziemi. Uważa się, że przyczyna jego znikomej zawartości w skorupie ziemskiej (zaledwie 5 ppb) sięga początków formowania się naszej planety, gdy z powodu znacznej ilości wodoru wytworzony z jego udziałem gazowy H_2Te uciekł do atmosfery [1].

Jak jednak mogła przebiegać nukleosynteza telluru w kosmosie? W marcu br. astronomowie zaobserwowali, między innymi za pomocą Kosmicznego Teleskopu Jamesa Webba, niezwykle jasny, 200-sekundowy rozbłysk promieniowania gamma (a także w zakresie od rentgenowskiego do podczerwonego), następujący w wyniku zderzenia gwiazd neutronowych [2, 3]. Niezwykle rzadkie zjawisko tego typu to tzw. kilonowa (nazwa wskazuje, że wybuch następuje z siłą tysięcy gwiazd klasycznych) i towarzyszy mu – co dla chemików jest szczególnie ważne – wytwarzanie istotnych ilości metali ciężkich. W omawianym przypadku naukowcy zidentyfikowali tellur. Już wcześniej sądzono, że takie fuzje gwiazd neutronowych mogą stanowić kosmiczne źródła wielu tzw. ciężkich pierwiastków, ale wykrycie telluru stanowi poważną przesłankę na rzecz poprawności takiej koncepcji. Kontynuowane są więc badania nad nukleosyntezą pierwiastków w warunkach potężnych eksplozji towarzyszących fuzjom gwiazd neutronowych.

Zdaniem jednego z autorów tych badań, dopiero obserwacje z udziałem kosmicznych teleskopów pozwolą wypełnić naszą wiedzę o pochodzeniu pierwiastków w układzie okresowym Mendelejewa.

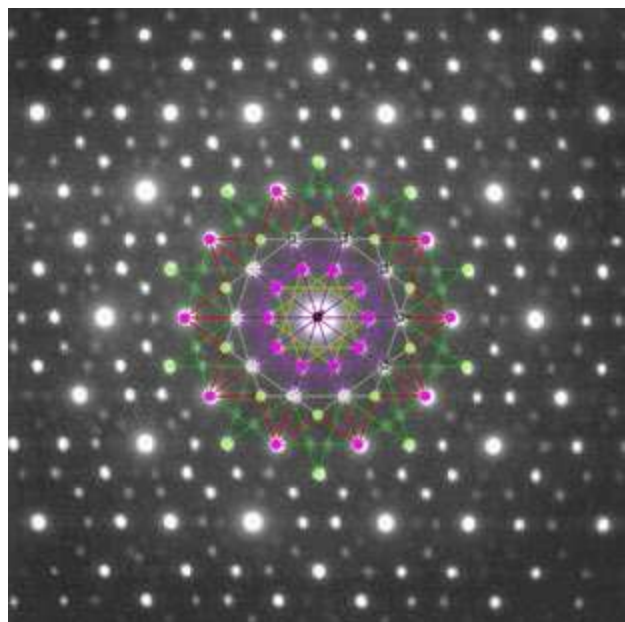
O ile jest to jedyny układ okresowy we Wszechświecie... Nie zapomnijmy o tajemniczej, wypełniającej go, niewidzialnej czarnej materii, której istnienie fizycy uważają za udowodnione, ale nie znają jej natury. Wydaje się stanowić ona nawet większość masy wszechświata. Jeśli wierzyć w Wielki Wybuch jako początek naszego wszechświata, to zgodnie z najnowszymi koncepcjami, czarna materia powstała w ciągu pierwszych kilku minut po nim i została następnie uwieczniona w ultragęstych „kieszeniach”, część których rozpadała się z utworzeniem czarnych dziur. Z nich z kolei powstał „deszcz” cząstek, tworzących... układ okre-



sowy pierwiastków wchodzących w skład niewidzialnej czarnej materii [4, 5]... Ale w tej kwestii my, chemicy, musimy liczyć na fizyków...

- [1] J. Emsley, *Nature's Building Blocks. An A-Z Guide to the Elements*. OUP 2011
- [2] <https://www.onet.pl/informacje/dziennik-naukowy/w-zderzeniu-gwiazd-neutronowych-powstal-niezwykle-rzadki-pierwiastek/f40ryq3,30bc1058>
- [3] <https://www.nature.com/articles/s41586-023-06759-1>
- [4] <https://www.livescience.com/space/cosmology/dark-matter-may-have-its-own-invisible-periodic-table-of-elements>
- [5] [2310.08526] Recycled Dark Matter (arxiv.org)

Kwazikryształy klejone DNA



Minęło już 12 lat od czasu, gdy Dan Shechtman otrzymał Nagrodę Nobla za odkrycie kwazikryształów, w istnienie których wielu uczonych (łącznie z dwukrotnym noblistą, L. Paulingiem) nie chciało wcześniej uwierzyć. Charakterystyczną cechą kwazikryształów jest, mimo ich regularnej (w sensie powtarzających się wewnętrznych struktur) budowy, brak w ułożeniu atomów periodyczności, typowej dla „zwykłych” kryształów. Oryginalna koncepcja Shechtmana wiązała się z odkryciem przez niego w 1984 roku 5-krotnej osi symetrii w szybko schłodzonym stopie glinu z manganem [1].

Ostatnio naukowcy z USA i Hiszpanii (z polskim udziałem współautora pracy – Marka Grzelczaka) [2, 3] połączyli siły, aby wytworzyć kwazikryształ z koloidalnych nanocząstek, „sklejonych” za pomocą DNA. Uzyskany w ten sposób nanomateriał nabiera szczególnych właściwości, np. w zakresie zdolności do absorbowania energii świetlnej, a nawet bezoporowego (czyli pozbawionego strat ciepłych) przewodzenia prądu. Istota syntezy takich materiałów polega na takim ustawieniu, z pomocą DNA, koloidalnych nanocząstek, aby uzyskać pożądane właściwości. Osiągnięcie to może oznaczać poważny postęp w dziedzinie projektowania nowych nanomateriałów o pożądanych właściwościach.

- [1] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Kwazikryszta%C5%82>
- [2] <https://www.chip.pl/2023/11/kwazikryszta%C5%82-sklejone-z-wykorzystaniem-dna>
- [3] <https://www.nature.com/articles/s41563-023-01706-x>

Przełom w syntezie leków?

Nie ulega wątpliwości, że rola chemii organicznej, wspomaganej w obecnych czasach modelowaniem molekularnym, w otrzymywaniu nowych leków, jest nie do przecenienia. Jednym z problemów, przed jakimi stoją naukowcy opracowujący nowe farmaceutyki, jest możliwie łatwa zamiana atomu węgla w cząsteczce na atom azotu, co oczywiście zasadniczo zmienia naturę związku chemicznego, modyfikując jednocześnie jego działanie na nasz organizm (przykładem może być zamiana pierścienia arylowego w układ pirydynowy).

Oczywiście cząsteczka chemiczna to nie zestaw klocków LEGO, w którym można łatwo na dowolnym etapie zamienić jeden element na inny, lecz – zachowując tę analogię – całą układankę trzeba rozpoznać na nowo. Istota problemu chemicznej natury polega więc na tym, jak dokonać ściśle określonej, lokalnej zmiany w strukturze atomowej cząsteczki bez potrzeby zaczynania syntezy od początku. Co więcej, jeśli w strukturze cząsteczki znajduje się więcej niż jeden atom węgla, jak podstawić konkretny, a nie dowolny z nich atomem azotu?

Badania nad tym nieprosty zagadnieniem zaowocowały ostatnio dwiema pracami, opublikowanymi w prestiżowych czasopismach *Science*



ce i *Nature*, autorstwa naukowców z *University of Chicago*. Opisano w nich dwie metody postępowania. Pierwsza z nich [2] polega na tym, że w cząsteczce jest już „w pobliżu” obecny atom azotu. Po rozszczępieniu pierścieniowej struktury cząsteczki za pomocą reakcji z ozonem ten atom azotu prowadzi do związania drugiego. Związek podlegający modyfikacji zgodnie z drugą metodą nie zawiera azotu, lecz w wyniku reakcji odpowiedni atom węgla ulega wymianie na atom azotu. Szczegóły obu metod podane są oryginalnych pracach [2, 3]. Autorzy obu prac przyznają zarazem, że obie metody wymagają jeszcze dopracowania.

[1] <https://phys.org/news/2023-11-chemists-breakthrough-drug-discovery-chemistry.html>

[2] Jisoo Woo et al, Carbon-to-nitrogen single-atom transmutation of azaarenes, *Nature* (2023). DOI: 10.1038/s41586-023-06613-4

[3] Tyler J. Pearson et al, Aromatic nitrogen scanning by ipso -selective nitrene internalization, *Science* (2023). DOI: 10.1126/science.adj5331

Czas na diamenty „in vitro”?



Zachwycające swym pięknem naturalne diamenty nie są w naszych warunkach najtrwalszą termodynamicznie odmianą alotropową węgla (jest nią grafit), ale są kinetycznie tak trwałe, że praktycznie wieczne, jak to ujęto w tytule jednego ze znanych filmów sensacyjnych. Potrzebne do ich wytworzenia wysokie ciśnienie (rzędu kilku GPa) i wysoka temperatura (powyżej 1000°C) zapewniało środowisko płynnej magmy na głębokości ok. 160-200 km. Miało to miejsce zapewne kilkaset milionów lat temu, a w późniejszym okresie złoża diamentów dzięki ruchom magmy zostały wyniesione do dostępnych nam wyższych warstw przy powierzchni Ziemi, skąd wydobywa się diamenty od co najmniej kilku tysięcy lat. Największe i najpiękniejsze ich okazy osiągają niebotyczne ceny.

Ostatnio jednak odnotowano istotny spadek cen naturalnych diamentów do tego stopnia, że opłacalność ich wydobywania stanęła pod znakiem zapytania i działalność niektórych kopalń zawieszono. Przy-

czyny tego są skomplikowane, zarówno technologiczne, jak i geopolityczne natury (należy do nich wstrzymanie importu nieobrobionych diamentów do Indii jako światowego centrum obróbki diamentów).

Jako chemików zapewne bardziej interesują nas przyczyny tej pierwszej natury. Znajac diagram fazowy węgla można zaprojektować różne, katalityczne i nekatalityczne metody syntezy diamentów z grafitu (np. przez wywołanie fali uderzeniowej w warunkach eksplozji), z ciekłego węgla (zestalanego w krzepnącej fazie stopionego żelaza) lub na drodze redukcji par związków organicznych metodą CVD (*Chemical Vapor Deposition*), z sukcesem zastosowanej nawet z użyciem meksykańskiej tequilii (por. Nagroda IgNoble, 2009 r.).

Do niedawna tymi metodami otrzymywano jednak głównie drobnokrystaliczne diamenty o zastosowaniach technicznych. Ostatnio odnotowany postęp w technologii tych procesów spowodował jednak to, że obecnie syntetyzowane diamenty są praktycznie (przynajmniej dla laika) nieodróżnialne od naturalnych. Ponadto nie obciąża ich wątpliwy etycznie system funkcjonowania niektórych kopalń i używanie takich diamentów do finansowania różnych niegodnych działań, nadających tym szlachetnym kamieniom smutne określenie „krwawych”. I tylko prawdziwej „Różowej pantery” jakby żal...

[1] <https://biznes.interia.pl/gospodarka/news-diamenty-z-kopalni-odchodza-do-lamusa-nie-oplaca-sie-ich-wyd,nld,7115292>

Nieznany pierwiastek na asteroidach?

Według nowego modelu możliwe jest istnienie nieznanego dotąd, niezwykle ciężkiego stabilnego pierwiastka. Co więcej, może on istnieć w kosmosie, m.in. na asteroidach. Chce go poszukiwać polska firma.

Niedawno zespół prof. Johanna Rafelskiego z *University of Arizona*, Tucson na łamach *European Physical Journal Plus* opisał matematyczny model, który przewiduje istnienie wyjątkowo ciężkiego i stabilnego pierwiastka o jądrze atomowym składającym się aż ze 164 protonów (o liczbie atomowej 164).

Jak dotąd fizykom udało się zaobserwować istnienie pierwiastka z jądrem zawierającym najwyżej 118 protonów. Oganesson (Og), bo o nim mowa, nie istnieje w naturze, ponieważ rozpada się po czasie ok. 1 mili-sekundy, a jego pojedyncze atomy udało się wytworzyć w laboratorium.

Rzecz w tym, że im więcej naładowanych dodatnio protonów znajduje się w jądrze, tym silniej się odpychają i tym łatwiej jądro takie rozpada się na mniejsze.

„Naukowcy od dawna podejrzewali, że pierwiastki zawierające ok. 164 protonów mogą mieć relatywnie długi czas życia, albo nawet być stabilne. Mówi się o wyspie stabilności, gdzie przyciągające siły jądrowe są wystarczająco mocne, aby zrównoważyć elektromagnetyczne odpychanie” – tłumaczy prof. Rafelski na łamach *The Conversation*.

Opisany w nowym modelu pierwiastek 164 może powstawać w kosmosie, w ekstremalnych zdarzeniach, np. w czasie kolizji gwiazd. PAP – Nauka w Polsce

Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime, [wikimedia commons.org](https://commons.wikimedia.org/)

Nagroda Nobla z chemii w 2023 r. Kropki kwantowe

Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 2023 roku otrzymali Mouni G. Bawendi, Louis E. Brus i Aleksiej I. Jekimow „za odkrycie i syntezę kropek kwantowych” [1].

Krzysztof Maksymiuk

Kropki kwantowe (skrót QD od *quantum dots*) są bardzo małymi kryształami (czy raczej nanokryształami) półprzewodnikowymi o rozmiarach mieszczących się w zakresie od 1 do 10 nm [1-6]. Od „zwykłych” makroskopowych półprzewodników różnią się wyraźnie właściwościami elektrycznymi i optycznymi, co zdecydowało o ich szczególnym znaczeniu dla fizyki i chemii, a także o ich obecnych i spodziewanych zastosowaniach.

Przykładami związków występujących w postaci nanokryształów półprzewodnikowych są połączenia pierwiastków z 13. i 15. grupy układu okresowego, np. arsenek galu (GaAs), fosforek indu (InP) lub azotek galu (GaN). Tego typu nanostruktury mogą też tworzyć pierwiastki z grupy 12. i 16., a przykłady związków to siarczki kadmu (CdS), selenki kadmu (CdSe) czy siarczki cynku (ZnS). Znane są również kropki kwantowe zawierające atomy trzech pierwiastków ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$).

Ze względu na to, że kropki kwantowe zaliczamy do grupy nanocząstek, charakteryzują się one wielkością pośrednią między rozmiarami atomów lub cząsteczek a typowymi wielkościami charakteryzującymi ciała stałe. Warto jednak dodać, a podpowiada to proste oszacowanie geometryczne, że typowa nanocząstka o średnicy 5 – 10 nm zawiera bardzo dużo, bo około kilkuset czy nawet kilku tysięcy atomów.

Nanocząstki są obecnie bardzo ważnym i chętnie wybranym obiektem badań w dziedzinie fizyki, chemii czy nauki o materiałach, stanowiąc przedmiot stosunkowo młodej dziedziny badań – nanotechnologii. Należy jednak dodać, że nanocząstki nie są odkryciem ostatnich lat, znane są od dawna pod nazwą cząstek koloidalnych (choć koloidy to pojęcie dotyczące znacznie obszerniejszej grupy obiektów, obejmującej też cząstki o rozmiarach większych niż nanometrowe). Pamiętamy dobrze z kursu chemii na studiach, że układy koloidalne mają szczególne właściwości elektryczne i optyczne, dzięki temu znajdują różnorodne zastosowania. Jako przykład można podać znaną od czasów starożytnych purpurę Kasjusza, czyli koloidalną zawiesinę złota o barwie czerwonej, stosowaną do produkcji szkła rubinowego, a także do barwienia ceramiki i emalii. Nazwa pochodzi od nazwiska lekarza i chemika (alchemika), Andreasa Cassiusa, z Lejdy, który w XVII wieku opisał generowanie wspomnianego efektu barwnego dzięki użyciu chlorku złota(III).

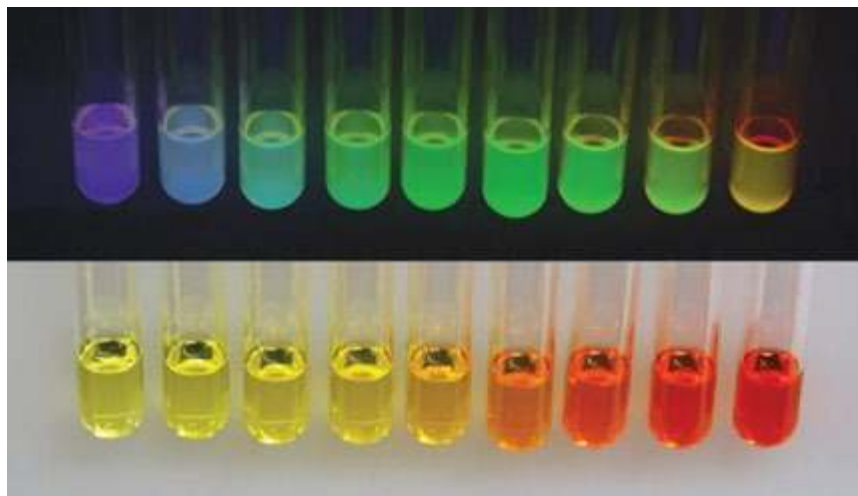
Wróćmy jednak do półprzewodników. Znaczenie materiałów półprzewodnikowych, zwłaszcza krzemu, jest bardzo duże, ze względu na ich powszechnie wykorzystywanie w urządzeniach elektronicznych, a ostatnio coraz częściej też w urządzeniach optoelektronicznych (np. GaAs) czy powszechnie stosowanych tzw. „ledowych” źródłach światła, zawierających diody elektroluminescencyjne. Gwałtowny rozwój elektroniki wymaga jednak miniaturyzacji urządzeń i ich elementów składowych, w tym elementów półprzewodnikowych. Okazało się, że zmniejszanie rozmiarów kryształów półprzewodników do pewnej granicy nie powoduje istotnych zmian ich właściwości.

Jednak, jeżeli rozmiar kryształu (czy raczej cząstki, nanocząstki) zbliży się do 10 nm, właściwości półprzewodnika znacznie się zmieniają. Widocznym efektem jest zmiana barwy towarzysząca zmniejszaniu rozmiarów. Innym efektem jest emisja światła po wzbudzeniu wywołanym oświetleniem kryształów światłem nadfioletowym lub widzialnym o małej długości fali (czyli fioletowym lub niebieskim) – półprzewodnik emituje wtedy światło widzialne o barwie (długości fali) również zależnej od rozmiarów nanocząstki (Fot. 1). Zjawisko takie zwykle nie występuje dla półprzewodników o typowych, większych rozmiarach.

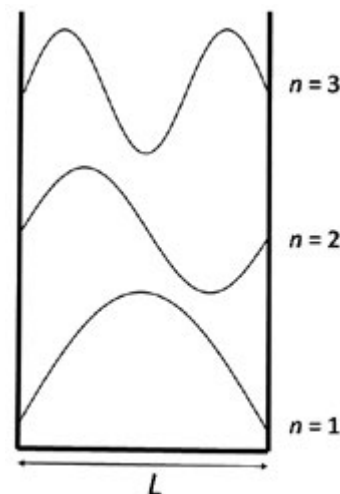
Wymienione zmiany w zachowaniu półprzewodników są następstwem efektów kwantowych, które stają się widoczne dopiero przy małych rozmiarach cząstek. Dobrym sposobem, przynajmniej półilościowego, wytłumaczenia występujących zjawisk, jest prosty model „cząstki w studni potencjału”. Model ten jest zwykle omawiany na początku uniwersyteckiego kursu mechaniki kwantowej, czy nawet chemii ogólnej.

Wyobraźmy sobie elektron znajdujący się w pewnym ograniczonym obszarze, może on dotyczyć np. objętości cząsteczki (taki model można zastosować m.in. do opisu stanu elektronów w cząsteczkach organicznych ze sprzężonym układem wiązań podwójnych). Obszar ten jest ograniczony wyraźnymi granicami, barierami energetycznymi praktycznie uniemożliwiającymi wydostanie się elektronu na zewnątrz, jak przedstawiono schematycznie na rysunku 1 dla przypadku jednowymiarowej studni potencjału o szerokości L . W przypadku elektronu istniejąca bariera może mieć charakter elektrostatyczny. Zakłada się dodatkowo, że jedyną formą energii, jaką dysponuje elektron wewnątrz studni, jest energia kinetyczna.

Z mechaniki kwantowej wiemy, że typowe obiekty mikroświata, w tym elektrony, wykazują podwójną natu-



Fot. 1. Zawiesiny nanocząstek CdSe o wzrastającej średnicy od około 1,8 nm (po lewej) do około 4 nm (po prawej). Górna część: próbki widoczne po oświetleniu światłem nadfioletowym, widoczne jest światło emitowane przez nanocząstki (efekt fluorescencji). Część dolna: próbki widoczne w naturalnym oświetleniu. Reprodukowano za zgodą z [3]. Copyright (2005) American Chemical Society.



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie cząstki (o właściwościach falowych) w studni potencjału.

re – mogą zachowywać się jak cząstki, ale w pewnych sytuacjach wykazują też typowe właściwości falowe. Jeżeli przedstawimy elektron w postaci fali sinusoidalnej obecnej w obszarze studni, stan trwały uzyskamy dla fali stojącej, gdzie węzły fali występują przy granicy studni (rysunek 1). W przeciwnym wypadku fala padająca i odbita od „ściany” studni mogłyby się wygaszać w wyniku interferencji. Oznacza to, że fala odpowiadająca elektronowi nie może mieć dowolnej długości, tylko taką, dla której „połówki” fal lub ich wielokrotność dokładnie mieszczą się w obszarze studni. Inaczej mówiąc iloraz szerokości studni (L) i połowy długości fali ($\lambda/2$) musi być liczbą całkowitą równą 1 lub 2, lub 3 itd.

Teraz kilka prostych przekształceń matematycznych doprowadzi nas do równania opisującego energię elektronów dla poszczególnych fal o dozwolonych długościach λ , przedstawionych na rysunku 1

Zacznijmy od wspomnianego wyżej warunku, że szerokość studni musi pomieścić całkowitą liczbę „połówek” fal:

$$\frac{2L}{\lambda} = n \quad (1)$$

gdzie $n = 1, 2, 3$ itd.

Długość fali materii, np. odpowiadającej elektronowi, opisuje równanie de Broglie’a:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2)$$

gdzie h jest stałą Plancka, a p jest pędem elektronu. Uwzględniając teraz, że energię elektronu (energię kinetyczną) można wyrazić wzorem:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad (3)$$

(gdzie m jest masą elektronu, v jego prędkością) i wyrażając pęd za pomocą równania de Broglie’a (równanie (2)), możemy zapisać:

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (4)$$

Następnie łącząc równanie (4) z równaniem (1) (eliminując λ) otrzymamy ostatecznie:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (5)$$

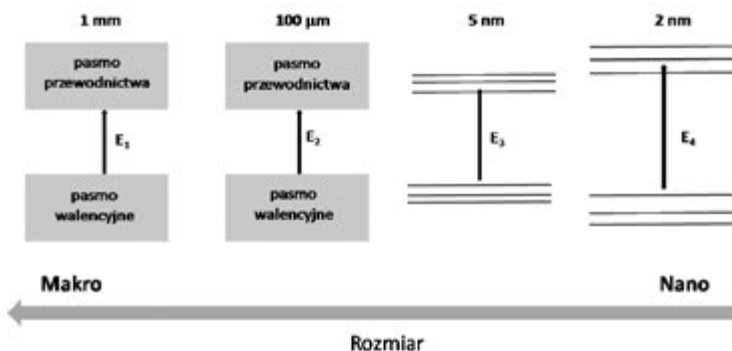
Równanie to wskazuje, że energia elektronu nie może być dowolna, przyjmuje tylko pewne określone wartości, inaczej mówiąc jest skwantowana poprzez proporcjonalność do kwadratu liczby naturalnej, n^2 . Można powiedzieć, że kwantowanie energii wynika z ograniczonego obszaru studni potencjału, im mniejsza szerokość studni, L , tym większa energia elektronu i większe stają się różnice między kolejnymi dozwolonymi energiami (poziomami energetycznymi). Dla swobodnego elektronu, czyli dla L dążącego do nieskończoności, równanie nie przewiduje kwantowania energii. Z równania tego wynika też, że dla obiektów o dużych masach efekty kwantowe tracą na znaczeniu, gdyż różnica energii między kolejnymi stanami staje się niezauważalnie mała.

Przedstawiony model może posłużyć wyjaśnieniu niektórych właściwości kropek kwantowych. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów cząstek, co można potraktować jako zmniejszanie się L w równaniu (5), rośnie energia elektronu i rośnie też różnica energii elektronów w sąsiednich stanach. Zgodnie z równaniem Plancka wiążącym energię fotonu z częstotliwością, ν , pochłanianej lub emitowanej fali świetlnej:

$$E = h\nu \quad (6)$$

większa różnica energii dla kolejnych poziomów odpowiada większej częstotliwości (mniejszej długości fali) absorbowanego lub emitowanego światła, co oznacza zmianę barwy, np. widoczną na fot. 1.

Możemy teraz porównać stany elektronowe typowego półprzewodnika i kropki kwantowej. W typowym półprzewodniku różnice między dostępnymi poziomami energetycznymi są minimalne, wskutek kombinacji orbitali atomów tworzących kryształ, poziomy „zlewają się” tworząc tzw. pasma energetyczne (rysunek 2). W półprzewodniku



Rysunek 2. Układ poziomów i pasm energetycznych dla półprzewodnika w zależności od rozmiarów. Energia wzbudzenia: $E_1 = E_2 < E_3 < E_4$. Idea rysunku wykorzystana za zgodą z [6]. Copyright (2018) American Chemical Society.

wyróżniamy pasmo walencyjne, o niższej energii, całkowicie obsadzone elektronami (w temperaturze zera bezwzględnego) i pasmo przewodnictwa o energii wyższej, całkowicie puste (też w temperaturze zera bezwzględnego).

W temperaturze pokojowej pewna, stosunkowo niewielka, liczba elektronów ulega wzbudzeniu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, co przyczynia się do obserwowanego przewodnictwa w takiej temperaturze. Obszar, w skali energii, pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa, pozbawiony poziomów energetycznych, nazywamy przerwą energetyczną.

Jeżeli półprzewodnik pochłonie foton o energii przynajmniej równej różnicy między dolną krawędzią pasma przewodnictwa a górną krawędzią pasma walencyjnego, może nastąpić wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa – w paśmie przewodnictwa pojawi się dodatkowy elektron, a w paśmie walencyjnym pozostanie luka po elektronie, nazywana „dziurą elektronową”. Zarówno elektrony jak i dziury traktowane są jako różne i niezależne nośniki prądu w półprzewodniku. Elektron i dziura mogą rekombinować (elektron wraca do pasma walencyjnego), a efektowi temu towarzyszy emisja fotonu o energii odpowiadającej różnicy energii elektronu w stanie początkowym i końcowym.

Popatrzmy, jaki jest związek między szerokością przerwy energetycznej a obserwowaną barwą półprzewodnika. Na przykład dla siarczku kadmu, CdS, o szerokości przerwy energetycznej wynoszącej 2,42 eV, długość fali, λ , wysyłanego / pochłanianego promieniowania, wyznaczona z równania (7) (równoważnego równaniu (6), c jest prędkością światła):

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (7)$$

wynosi około 500 nm, co odpowiada światłu o barwie na granicy niebieskiej i zielonej. Obserwując kryształy CdS widzimy barwę dopełniającą (światło białe pozbawione składowej niebieskiej, z domieszką zielonej), czyli żółto-pomarańczową. Charakterystyczna barwa siarczku kadmu bywa wykorzystywana np. w analizie jakościowej, do identyfikacji jonów kadmu w roztworze.

Zmniejszanie rozmiarów półprzewodnika, nawet do wielkości rzędu kilkudziesięciu nm, nie powoduje zmian w położeniu pasm i szerokości przerwy energetycznej. Jednak

w nanokryształach półprzewodnikowych o jeszcze mniejszych rozmiarach sytuacja wygląda inaczej. Poziomy energetyczny raczej nie zlewają się w pasma, bo różnice energii między poszczególnymi poziomami są większe niż w typowym półprzewodniku, również większa jest szerokość przerwy energetycznej (rysunek 2). Ponadto odstęp między poziomami i szerokość przerwy wzrastają wraz dalszym zmniejszaniem się rozmiarów nanocząstki, jest to efekt znany nam już z modelu „elektronu w studni potencjału”.

Różnicę energii fotonu potrzebnego do wzbudzenia elektronu w kropce kwantowej (E_{nano}) i makroskopowym półprzewodniku (E_{makro}), lub różnicę w szerokości przerwy energetycznej w tych dwóch przypadkach, opisuje równanie (8):

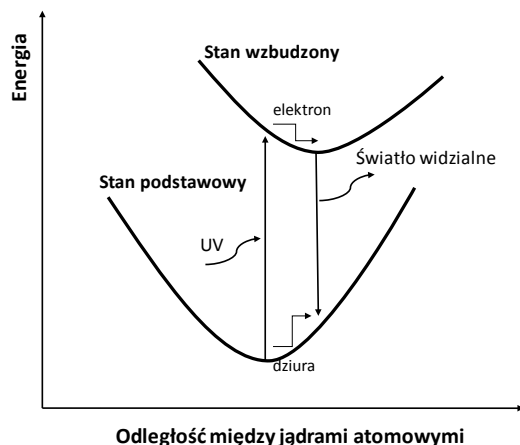
$$\Delta E = E_{\text{nano}} - E_{\text{makro}} = \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (8)$$

gdzie R jest promieniem nanocząstki. Równanie to jest bardzo podobne do równania (5) wyprowadzonego dla prostego modelu elektronu w studni potencjału. W rzeczywistości nanokryształ półprzewodnikowy jest układem znacznie bardziej złożonym, zawierającym wiele oddziałujących ze sobą atomów. Sytuację komplikują oddziaływania elektrostatyczne między ładunkami w kryształach, dlatego oprócz energii kinetycznej elektronu należy też uwzględnić energię potencjalną, która znacznie trudniej poddaje się opisowi teoretycznemu, zwłaszcza przy dużej liczbie oddziałujących obiektów.

Problem opisu energii elektronów (i dziur jako drugiego nośnika ładunku) w kryształach półprzewodnikowych ulega znacznemu uproszczeniu dzięki wprowadzeniu pojęcia masy efektywnej, która pojawia się w równaniu (8) (m_e^* i m_h^* są efektywnymi masami elektronu i dziury w półprzewodniku). W takim ujęciu elektronom i dziurom przypisuje się pewną masę, zwykle mniejszą od rzeczywistej masy, która m.in. uwzględnia wpływ energii potencjalnej. Np. dla selenku kadmu efektywna masa elektronu to 0,13 masy rzeczywistej, a efektywna masa dziury to 0,30 masy rzeczywistej elektronu.

Równanie (8) wyjaśnia ilościowo m.in. efekty barwne przedstawione na Fot. 1 dla nanocząstek selenku kadmu. Jak pokazuje górna część zdjęcia, dotycząca emisji światła, ze wzrostem rozmiaru cząstek barwa zmienia się od fioletowej do żółtej, czyli emitowane jest światło o coraz większej długości fali. W trybie absorpcyjnym (dolna część zdjęcia) widzimy barwy zmieniające się od żółtej do czerwonej, czyli długość fali w tym przypadku rośnie. Warto dodać, że „zwykły” makroskopowy selenek kadmu jest wprawdzie czerwony, ale jego maksimum absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego występuje w zakresie podczerwieni.

Półprzewodnikowe kropki kwantowe wykazują silny efekt fluorescencji, czyli emisji światła po uprzednim wzbudzeniu za pomocą światła nadfioletowego lub krótkofalowego światła widzialnego. Dla pojedynczej cząsteczki absorpcja fotonu powoduje wzbudzenie elektronu na wyższy poziom energetyczny. Tak wzbudzony elektron może wrócić na poziom podstawowy emitując foton (rysunek 3).



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie efektu fluorescencji.

Podobny efekt może wystąpić dla kropki kwantowej, gdzie wzbudzenie elektronu generuje dziurę elektronową na poziomie podstawowym. W rezultacie elektrony wzbudzone po pochłonięciu fotonu o odpowiedniej energii wracają z poziomu wzbudzonego na poziom podstawowy i również uwalniają energię w postaci fotonu, jednak barwa emitowanego światła zależy tutaj od rozmiaru cząstki.

Należy dodać, że długość fali emitowanego światła w przypadku fluorescencji (zarówno dla pojedynczych cząsteczek jak i kropek kwantowych) jest zwykle większa niż światła pochłoniętego (mniejsza energia fotonu emitowanego w porównaniu z energią fotonu pochłoniętego), ponieważ elektron i dziura uwalniają część energii i dopiero rekombinują (rysunek 3).

W klasycznych półprzewodnikach efekty fluorescencji zwykle nie występują. Jest to m.in. związane z większą liczbą sposobów uwolnienia nadmiaru energii w sposób bezpromienisty. Duże kryształy zawierają sporo defektów, a także stanów pułapkowych w obrębie przerwy energetycznej, co prowadzi do przejść charakteryzujących się małą energią, w rezultacie uwalniana energia rozprasza się w postaci ciepła.

Otrzymywanie kropek kwantowych

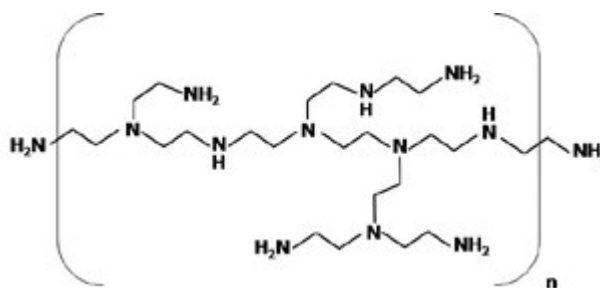
Syntezę kropek kwantowych można prowadzić różnymi sposobami. Niektóre są bardzo proste, ale jakość i jednorodność otrzymanego produktu może nie być zadowalająca. Do otrzymywania jednorodnych kropek kwantowych stosuje się metody typowe dla technologii półprzewodników. Jedną ze stosowanych zaawansowanych technik wytwarzania nanostruktur wysokiej jakości może być metoda wzrostu epitaksjalnego z wiązki molekularnej (MBE) lub z pary związków metaloorganicznych. W metodzie tej strumień cząstek w warunkach wysokiej próżni kierowany jest na podgrzane podłoże, na którym znajduje się płytka monokryształu. Nadmiar materiału jest usuwany metodą litografii i trawienia. Można też wykorzystać techniki samoorganizacji, gdzie kropki kwantowe powstają samorzutnie w warunkach wzrostu epitaksjalnego.

Nanokryształy półprzewodnikowe mogą powstawać poprzez zatopienie w szkle (np. przez wprowadzanie składników do roztopionego szkła krzemianowego lub szkła po-

rowatego, co daje lepszy efekt), była to jedna z pierwszych metod otrzymywania kropek kwantowych, badana przez jednego z laureatów Nagrody Nobla, Jekimowa. Nanocząstki można też tworzyć w osnowie krystalicznej (np. zeolitowej).

Jest jeszcze wiele innych metod otrzymywania nanocząstek, zainteresowanych Czytelników zapraszam do zapoznania się z opracowaniem [2].

Obok tych dość wyrafinowanych sposobów można wykorzystywać też metody znacznie prostsze, możliwe do przeprowadzenia nawet w warunkach szkolnych (doświadczenie zaproponowane pod koniec artykułu). Syntezę nanokryształów półprzewodnikowych, np. CdS można prowadzić mieszając ze sobą roztwór soli zawierających odpowiednie kationy (Cd^{2+}) i aniony (S^{2-}). Dodatkowo w środowisku reakcji musi być obecna substancja stabilizująca nanocząstki, np. taka, która adsorbuje się na powstających kryształkach półprzewodnika i dzięki temu zapobiega ich agregacji i wytrąceniu makroskopowego osadu CdS. Syntezę można prowadzić przez zmieszanie roztworów $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2S , w obecności polimeru o rozgałęzionych łańcuchach, np.: poli(etylenoiminy), (rysunek 4).



Rysunek 4. Wzór poli(etylenoiminy).

Zastosowania kropek kwantowych

Dzięki swym unikatowym właściwościom, przede wszystkim optycznym, kropki kwantowe mają lub mogą mieć wiele ciekawych zastosowań. Niektóre z nich doczekały się realizacji, inne są w stanie mniej lub bardziej zaawansowanych badań.

Nanokryształy półprzewodnikowe mogą znaleźć zastosowania w elektronice, np. przy poprawie właściwości laserów półprzewodnikowych. Lasery te są powszechnie wykorzystywane m.in. do odczytywania danych w odtwarzaczach płyt CD i DVD, w drukarkach, a także w medycynie. Do wywołania akcji laserowej konieczna jest tzw. inwersja obsadzeń, czyli w stanie wzbudzonym musi być duża gęstość elektronów, a w paśmie walencyjnym duża gęstość dziur. Efekt ten uzyskuje się przez przepuszczenie odpowiedniego prądu przez układ. Jednak pewnym ograniczeniem klasycznych laserów półprzewodnikowych jest wzbudzenie elektronów do poziomów o zbyt wysokiej energii, elektrony te są wyłączone z akcji laserowej i praktycznie tracone (w rezultacie potrzebny jest większy prąd do uruchomienia akcji laserowej).

W nanostrukturach półprzewodnikowych liczba stanów o „zbyt wysokiej” energii jest ograniczona, a w strukturach

idealnych takie stany w ogóle nie występują. Dlatego prądy potrzebne do zainicjowania akcji laserowej byłyby mniejsze. Inny efekt, który można wykorzystać, to ograniczenie ruchu nośników ładunku w obrębie pojedynczej kropki. Dlatego lasery wykorzystujące kropki kwantowe mogą mieć bardzo małe rozmiary, a podzespoły kropek o podobnych energiach emisji mogą działać jako niezależne „podlasery”.

Inna możliwość zastosowań to źródła pojedynczych fotonów (emisja z pojedynczej kropki), co ma zastosowanie nie tylko w badaniach podstawowych dotyczących efektów kwantowych, ale jest też związane z przesyłaniem informacji w systemach kryptografii kwantowej. Obecnie wiązki światła o takich właściwościach uzyskuje się przez bardzo silne osłabienie wiązki lasera impulsowego.

Bardzo istotnym zastosowaniem kropek kwantowych jest ich wykorzystanie do znakowania biologicznego. Kropki takie można podłączyć do cząsteczek związków o znaczeniu biologicznym (mówimy wtedy o funkcjonalizowaniu tych związków), przy czym wykorzystać można kropki o różnych rozmiarach, czyli różnej barwie. Podłączając odpowiednie kropki można uzyskać określony „kod” – zestaw kolorów (w warunkach fluorescencyjnych) typowy dla danego związku. Pozwala to na śledzenie drogi tych związków w organizmie i ich reakcji. Stąd już krótsza droga do lepszego poznania mechanizmu różnych schorzeń, w tym chorób nowotworowych i opracowania sposobów ich leczenia.

Tego typu znaczniki przewyższają klasyczne rozwiązania wykorzystujące barwniki organiczne lub organiczne substancje fluoryzujące. Możliwe jest uzyskanie większej liczby barw przy wzbudzeniu laserowym (dzięki zastosowaniu kropek o różnej wielkości), a przy barwnikach organicznych często wymagane jest wzbudzenie o różnych długościach fali dla uzyskania określonej barwy. Poza tym światło emitowane przez nanocząstki charakteryzuje się większą intensywnością, wąskimi pasmami emisji i stabilnością (związki organiczne blakną w dłuższej skali czasowej).

Przeciętny konsument ma jednak największą szansę spotkać się z innym, już dopracowanym zastosowaniem kropek kwantowych, w telewizorach i monitorach. Do oznaczania takiego rozwiązania technicznego stosuje się różne skróty, najczęściej QLED (Q pochodzi od kropek kwantowych). W ekranach telewizyjnych kropki kwantowe zwiększają paletę dostępnych barw i poprawiają jakość obrazu. Telewizory takie zawierają matrycę ciekłokrystaliczną oraz podświetlające diody elektroluminescencyjne, tak jak w typowych, obecnie produkowanych telewizorach.

Jednak w przypadku telewizorów QLED stosuje się niebieskie diody podświetlające matrycę zamiast białych. Niebieskie światło pada na warstwę kropek kwantowych o różnych wielkościach, w rezultacie poszczególne kropki kwantowe ulegają wzbudzeniu i emitują światło o barwie zależnej od rozmiaru – początkowa barwa zamienia się w barwy podstawowe: czerwoną, zieloną i niebieską. Dzięki temu telewizory mogą generować bardziej dokład-

ne kolory, lepiej odpowiadające rzeczywistości, a przede wszystkim dostępnych jest więcej barw. Podobne rozwiązania mogą dotyczyć „ledowych” źródeł światła, gdzie kropki kwantowe stanowiłyby uzupełnienie lub zastępstwo typowo stosowanego luminoforu.

Zastosowania kropek kwantowych to obecnie bardzo dynamicznie rozwijająca się dziedzina nauki i techniki. Swoją rolę mają też naukowcy z różnych ośrodków w Polsce, na przykład na Politechnice Warszawskiej i w Instytucie Chemii Fizycznej PAN prowadzone są intensywne prace dotyczące ogniw fotowoltaicznych o dużej wydajności zawierających kropki kwantowe. Z kolei, na Uniwersytecie Warszawskim rozwijane są badania dotyczące m.in. nanosensorów, czyli nanocząstek wykorzystywanych do celów analitycznych. Ośrodków i grup badawczych w naszym kraju zajmujących się nanocząstkami jest oczywiście dużo więcej. Ogólnie nanotechnologia staje się na tyle ważną dziedziną wiedzy, że otwierane są też nowe kierunki studiów dotyczących tych zagadnień, np. istniejący od kilku lat kierunek *Nanoinżynieria* na Uniwersytecie Warszawskim.

Laureaci Nagrody Nobla

Wybór tegorocznych laureatów Nagrody Nobla z chemii stanowi dobrą ilustrację dróg i sposobów rozwoju współczesnych nauk ścisłych i przyrodniczych. Największych odkryć dokonują często naukowcy różnych narodowości, z zupełnie odmiennymi doświadczeniami zawodowymi czy życiowymi i różnymi drogami kariery naukowej, którzy do swoich osiągnięć dochodzą czasem we współpracy, ale często zupełnie niezależnie.

Obecni laureaci również doszli do swoich odkryć w różny sposób, chociaż nie brakowało elementów współpracy. Są uczonymi o ogromnym doświadczeniu, bo nie są już najmłodszy. Dwaj z nich (Jekimow i Brus) mają około 80 lat, a najmłodszy (Bawendi) od niedawna jest sześćdziesięcioletkiem.

Jeden z laureatów, Aleksiej I. Jekimow, pochodzi z byłego ZSRR i tam początkowo prowadził swoje badania. Później przeniósł się do USA i pracował w *Nanocrystals Technology*. Jego wczesne osiągnięcie z 1979 roku dotyczyło powiązania efektów kwantowych z rozmiarami trwałych nanocząstek osadzonych w kolorowym szkłe (przypomina to wspomniany na początku przykład z purpurą Kasjusza). Barwa obserwowana przez Jekimowa pochodziła jednak nie od złota, lecz od nanocząstek chlorku miedzi(I).

Louis E. Brus (Amerykanin) pracował w *Columbia University*. W 1983 r. zbadał nanocząstki siarczku kadmu w postaci wodnej zawiesiny – dodatek odpowiedniego polimeru zapobiegał koagulacji cząstek (wykorzystujemy to m.in. w doświadczeniu opisanym w artykule) i odkrył podobne efekty jak Jekimow. Jednak Brus odkrywając kropki kwantowe mógł nie wiedzieć o osiągnięciach Jekimowa, który początkowo publikował swoje wyniki w radzieckich czasopismach naukowych, raczej mało znanych na Zachodzie.

Trzeci z laureatów, Mouni G. Bawendi (pochodzenia francusko-tunezyjskiego) w 1993 r. opracował metodę produkcji kropek kwantowych wysokiej jakości, co umożliwiło przejście od badań akademickich do technologii pozwalającej na szersze zastosowania tych obiektów. Do podjęcia badań nad kropkami kwantowymi zainspirował go staż podoktorski w laboratorium Brusa, odbyty w 1988 r. Później był zatrudniony w prestiżowej uczelni, *Massachusetts Institute of Technology* (USA). Metoda zaproponowana przez Bawendi'ego polegała na wstrzyknięciu i natychmiastowej pirolizie związku metaloorganicznego (prekursora nanocząstek) dodanego do gorącego rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia i zdolnościach koordynacyjnych. Gwałtowny wzrost stężenia wywoływał przesycenie i zarodkowanie. Dalsze sterowanie temperaturą (chłodzenie, ogrzewanie) stymulowało wzrost jednorodnych i trwałych nanocząstek, które następnie oddzielano w procesie osadzania zależnego od rozmiaru cząstek.

Część eksperymentalna

Synteza i badanie właściwości nanocząstek siarczku kadmu

Zaproponowane doświadczenie stanowi modyfikację eksperymentu opisanego w pozycji [4] (*Supporting Information*). Stosowane tu odczynniki są szkodliwe dla zdrowia i praca z nimi wymaga zachowania ostrożności, przed przystąpieniem do wykonywania doświadczeń należy zapoznać się z kartami charakterystyk wykorzystywanych odczynników chemicznych i przestrzegać odpowiednich przepisów bhp.

Potrzebne odczynniki:

- Roztwór azotanu(V) kadmu o stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ w metanolu: 100 cm³.
- Roztwór siarczku sodu o stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ w metanolu: 100 cm³.
- Roztwór polimeru, poli(etylenoiminy) o wysokiej masie molowej, 1800 g/mol (lub 10000 g/mol), o stężeniu $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ w metanolu: 100 cm³.
- Roztwór polimeru, poli(etylenoiminy) o małej masie molowej, np. 423 g/mol, o stężeniu $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ w metanolu: 100 cm³.

Do kolby stożkowej zaopatrzonej w korek odmierzyć 10 cm³ roztworu polimeru: (poli(etylenoiminy) – o wysokiej masie molowej) w metanolu i przenieść ją do lodówki w celu osiągnięcia temperatury około 10°C.

Po schłodzeniu ustawić kolbę na mieszadle magnetycznym, wrzucić mieszadło i włączyć umiarkowanie szybkie mieszanie. Za pomocą pipety wprowadzić po 5 cm³ roztworu azotanu(V) kadmu i siarczku sodu, naprzemiennie w objętości po 0,5 cm³ w każdej porcji. W celu utrzymania stałego tempa dodawania roztworów po każdej porcji należy liczyć powoli do 5. Po dodaniu całkowitej objętości każdego z roztworów pozostawić kolbę na mieszadle na kolejne 5 do 10 min. Po tym czasie odstaw roztwór do dalszych

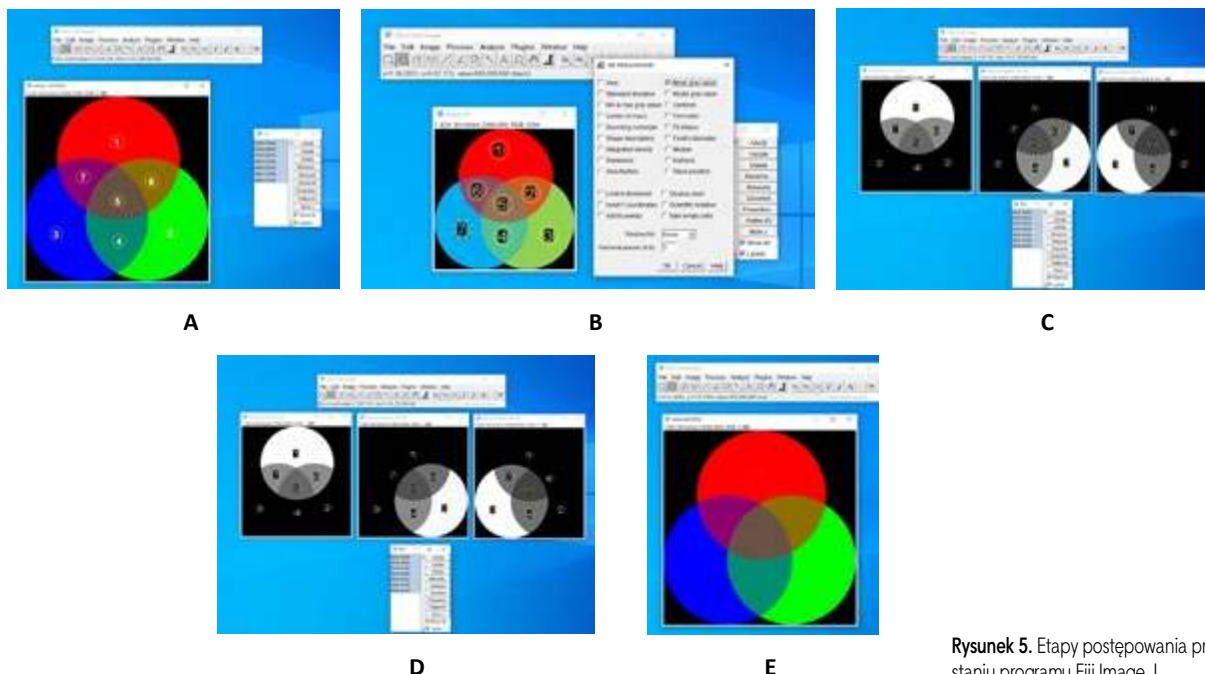
badan, przenieść ostrożnie roztwór (zawiesinę) do kilku probówek.

Przeprowadź syntezę koloidalnego siarczku kadmu (o większych rozmiarach cząstek) w analogiczny sposób przez użycie polimeru o małej masie molowej wynoszącej 423 g/mol. Można też użyć polimeru o dużej masie molowej, lecz dodać roztworu azotanu(V) kadmu do roztworu polimeru na początku eksperymentu.

W celu otrzymania „zwykłego” siarczku kadmu do probówki dodaj 1 cm³ metanolowego roztworu azotanu(V) kadmu i 1 cm³ metanolowego roztworu siarczku sodu, bez dodatku polimeru.

Polecenia

- Zapisz równanie reakcji syntezy siarczku kadmu.
- Otrzymane roztwory (zawiesiny) wykorzystasz do obserwowania fluorescencji w świetle nadfioletowym oraz do rejestracji widm absorpcyjnych w zakresie nadfioletu i światła widzialnego w zakresie długości fali od 300 do 700 nm. Wygodnym i niezbyt drogim źródłem światła nadfioletowego wykorzystywanym do wywołania fluorescencji może być np. tester do banknotów (koszt najtańszych urządzeń to około 100 zł) lub lampa UV wykorzystywana do utwardzania lakieru do paznokci (koszt najtańszych modeli to około 50 zł).
- Opisz krótko otrzymane rezultaty, w tym wynik obserwacji fluorescencji.
- Oblicz lub oszacuj wartość ΔE (potrzebne w równaniu (8)) wykorzystując wyniki eksperymentów przeprowadzonych dla poszczególnych próbek, zarówno koloidalnego CdS, otrzymanego w obecności polimeru o małej masie molowej, jak i nanocząstek (przy dostępie do spektrofotometru). Przy braku dostępu do spektrofotometru, na podstawie barwy emitowanego światła w warunkach fluorescencji wyznacz długość fali emisji odpowiadającej nanocząstkom CdS, np. wykorzystując sposób opisany w następnym rozdziale. Na podstawie oszacowanej wartości długości fali wyznacz wartość energii wzbudzenia dla nanocząstek, a następnie wyznacz ΔE (występujące w równaniu (8)). W celu obliczenia ΔE można przyjąć, że energia wzbudzenia dla „zwykłego” siarczku kadmu wynosi 2,42 eV.
- Na podstawie równania (8) wykreśl zależność energii wzbudzenia ΔE (w eV) od promienia nanokrystalu, R (w nm). Przyjmij, że dla CdS masy efektywne m_e^* i m_h^* to, odpowiednio, 0,19 i 0,80 masy swobodnego elektronu. Można też wykreślić zależność liniową ΔE od $1/R^2$.
- Na podstawie sporządzonego wykresu odpowiedz, powyżej jakiej wartości promienia, R , energia wzbudzenia nanocząstki jest praktycznie równa energii wzbudzenia dla makroskopowego półprzewodnika (przyjmując $\Delta E < 0,01$ eV)?
- Na podstawie sporządzonego wykresu zależności ΔE od R , wyznacz promień otrzymanych nanocząstek.
- Zaproponuj sposób i spróbuj oszacować liczbę atomów kadmu i siarki zawartych w jednej nanocząstce CdS o wyznaczonym promieniu R .



Rysunek 5. Etapy postępowania przy wykorzystaniu programu Fiji Image J.

Analiza kolorów – jak sobie poradzić bez spektrofotometru?

Ponieważ pracownia szkolna z chemii zwykle nie dysponuje spektrofotometrem, można zastosować sposób, który w ostatnich latach zyskuje na popularności. Metoda ta polega na wykonaniu zdjęcia badanego obiektu za pomocą telefonu komórkowego (smartfona) i zastosowaniu odpowiedniej aplikacji lub przesłaniu pliku ze zdjęciem do komputera. Obraz ze zdjęcia można poddać analizie rozkładając go na składowe barwne (czerwoną, zieloną i niebieską, RGB) za pomocą odpowiedniego oprogramowania. Można do tego celu wykorzystać np. program Fiji Image J dostępny bezpłatnie pod adresem: <https://imagej.net/software/fiji/downloads>.

Po zainstalowaniu i otwarciu programu pojawia się menu programu. Należy otworzyć plik używając komendy File → Open i wybrać obraz, który chcemy analizować.

Następnie otwieramy menedżera ROI za pomocą komendy: Analize → Tools → ROI Manager.

Za pomocą funkcji zaznaczenia wybieramy obszary zdjęcia, które chcemy analizować i dodajemy je do „ROI Manager” wciskając literę „t” na klawiaturze lub wciskając w pasku narzędziowym „Roi Manager” przycisk „Add [t]”. Możemy dodać numerację do wybranych obszarów zaznaczając opcję „Labels”, aby wszystkie obszary były widoczne, zaznaczamy opcję „Show All” (rysunek 5A). Możliwe jest zapisanie wybranych obszarów, należy zaznaczyć je wszystkie w oknie ROI Manager, a następnie wybrać z paska narzędziowego opcję More → Save.

Następnie ustalamy, co program ma zmierzyć, w tym celu wybieramy komendę Analize → Set Measurements i zaznaczamy opcję Mean gray value (rysunek 5B).

Należy obraz podzielić na kolory wybierając komendę Image → Color → Split Channels. Pojawia się 3 obrazy przedstawiające intensywności koloru czerwonego (Red), zielonego (Green) i niebieskiego (Blue) (rysunek 5C).

Zaznaczamy obraz przedstawiający intensywność koloru czerwonego klikając na jego górny pasek narzędziowy. Następnie w menu „Roi Manager” zaznaczamy wszystkie

wybrane obszary, które chcemy analizować i w pasku narzędziowym wybieramy opcję More → Multi Measure. Pojawi się nowe okienko „Multi Measure”, zaznaczamy opcję „One row per slice” i wciskamy OK.

Pojawia się nowe okno „Results”, z którego kopiujemy wartości intensywności koloru czerwonego. Czynność powtarzamy dla obrazów odpowiadających kolorowi zielonemu i niebieskiemu (rysunek 5D).

Jeżeli chcemy określić barwę pojedynczego piksela, wystarczy najechać kursorem na miejsce, które nas interesuje (zaznaczone krzyżykiem), a na pasku pokaże nam się wartość intensywności kolorów w kolejności barw: czerwona, zielona, niebieska „value=255,000,000” (rysunek 5E).

Ostatecznie, dla poszczególnych próbek (wybranych punktów lub obszarów zdjęcia) uzyskujemy zestaw trzech liczb przedstawiający udział barw podstawowych. Można dokonać transformacji tych danych do długości fali, do dyspozycji jest sporo programów i algorytmów dostępnych w sieci. Trzeba jednak pamiętać, że przekształcenie wartości RGB do długości fali jest tylko przybliżeniem i nie zawsze jest jednoznaczne, zwłaszcza gdy udział wszystkich trzech składowych jest podobny. Poza tym sygnał RGB niesie ze sobą znacznie mniej informacji niż typowe widmo, ponieważ dany punkt (piksel) obrazu zawiera tylko trzy dane liczbowe dotyczące trzech barw podstawowych.

Możemy teraz sprawdzić przydatność programu Fiji Image J i procedury opisanej w artykule do analizy danych ze zdjęcia (Fot. 1) przedstawiającego próbki nanocząstek selenku kadmu o różnych rozmiarach. Bierzemy pod uwagę próbki z górnego rzędu (tryb fluorescencyjny). Dla pierwszej próbki z lewej strony, z fioletową barwą zawartości (próbka 1), zawierającej najmniejsze nanocząstki, oraz dla pierwszej próbki z prawej strony, o barwie żółtej (próbka 2, największe nanocząstki) za pomocą programu odczytujemy wartości RGB, dane te są zapisane w tabeli 1.

Można teraz dokonać konwersji tych danych w celu uzyskania długości fali. Dobrym sposobem jest wykorzystanie

algorytmu z obliczeniem tak zwanych wartości *Hue* (angielskie słowo „hue” oznacza barwę lub odcień), które mogą określać kąt na kole barw w zakresie od 0 do 360 stopni (rysunek 6), przemieszczając się od fal najdłuższych (barwa czerwona, kąt wynoszący 0 stopni) w stronę najkrótszych [7].

Długość fali jest powiązana liniowo z kątem *Hue*, w sposób opisany równaniem (9):

$$\text{Długość fali (nm)} = 650 \text{ nm} - 0,926 \text{ nm} \cdot \text{Hue} \quad (9)$$

Sposób przeliczenia danych RGB na wartości *Hue* zależy od tego, która składowa (R, G czy B) jest dominująca. W naszym przypadku, dla pierwszej próbki, R = 73,5; G = 55,7; B = 149,7, czyli składowa niebieska (B) jest największa, oznaczamy ją jako „max”. Składowa zielona (G) jest najmniejsza („min”)

W tym przypadku korzystamy z równania:

$$\text{Hue} = 60 \text{ stopni} \{4,0 + (R - G)/(\max - \min)\}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymamy:

$$\begin{aligned} \text{Hue} &= 60 \text{ stopni} \{4,0 + (73,5 - 55,7) / (149,7 - 55,7)\} \\ &= 251 \text{ stopni} \end{aligned}$$

Wstawiając otrzymaną wartość do równania (9), otrzymamy długość fali wynoszącą 417 nm.

Dla próbki 2 uzyskujemy R = 106,8 (jest to wartość dominująca, max); G = 97,3; B = 34,1 (min). Przy dominującej wartości składowej czerwonej (R) korzystamy z równania:

$$\begin{aligned} \text{Hue} &= 60 \text{ stopni} \{(G - B)/(\max - \min)\} \\ &= 60 \text{ stopni} \{(97,3 - 34,1)/(106,8 - 34,1)\} \\ &= 52 \text{ stopnie} \end{aligned}$$

Wstawiając otrzymaną wartość do równania 9 uzyskamy długość fali wynoszącą 601 nm. Ta długość fali odpowiada barwie granicznej między żółtą a pomarańczową, czyli nieco innej niż widoczna na Fot. 1. Ta różnica jest efektem pewnego błędu opisanej tutaj, dość przybliżonej metody wyznaczania długości fali. Otrzymane wartości długości fali dla obu próbek są zapisane w tabeli 1.

Dla porządku można dołączyć równanie pozwalające obliczyć *Hue*, gdy składowa zielona, G, jest największa.

$$\text{Hue} = 60 \text{ stopni} \{2,0 + (B - R)/(\max - \min)\}$$

Dodajmy jeszcze, że gdy uzyskuje się ujemną wartość kąta *Hue*, do otrzymanej wartości należy dodać 360 stopni. Natomiast, gdy wartości poszczególnych składowych



Rysunek 6. Koło barw z zaznaczonym kątem Hue.

barwnych są podobne, odpowiada to pewnemu odcieniowi szarości, w takim przypadku nie można jednoznacznie odczytać długości fali.

Wykorzystując teraz równanie (7) obliczamy energię wzbudzenia, korzystając z wyznaczonych długości fal, a uzyskane wyniki są widoczne w tabeli 1. Wiedząc, że dla „zwykłego” CdSe energia wzbudzenia wynosi 1,70 eV, możemy obliczyć różnicę energii wzbudzenia, ΔE , dla nanocząstek i makroskopowego półprzewodnika dla obu omawianych próbek (2,89 eV – 1,70 eV oraz 2,07 eV – 1,70 eV). Tak otrzymane wartości wstawiamy do równania (8) pozwalającego obliczyć rozmiar kropek kwantowych. W obliczeniach uwzględniamy masy efektywne dla elektronów i dziur w CdSe wynoszące (jak wspomniano wcześniej), odpowiednio, 0,13 i 0,30 masy spoczynkowej elektronu. W rezultacie dla pierwszej próbki uzyskujemy promień wynoszący około 1,5 nm, a dla drugiej około 3 nm (tabela 1). Wartości te są dość zgodne z rozmiarami nanocząstek CdSe wyznaczonymi eksperymentalnie, metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej [8].

Prof. dr hab. Krzysztof Maksymiuk
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Podziękowanie

Serdecznie dziękuję Dr Justynie Kalisz z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego za informacje dotyczące programu Fiji Image J oraz pomoc przy jego wykorzystaniu.

Literatura

- [1] Strona <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/popular-information/> z dnia 10 listopada 2023 r.
- [2] „Nanotechnology”, praca zbiorowa pod red.: R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008, 2012.
- [3] E. M. Boatman, G. C. Lisensky, K. J. Nordell, „A. Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals”, *Journal of Chemical Education* 82 (2005) 1697-1699.
- [4] L. D. Winkler, J. F. Arceo, W. C. Hughes, B. A. De Graff, B. H. Augustine, „Quantum Dots: An Experiment for Physical or Materials Chemistry”, *Journal of Chemical Education* 82 (2005) 1700-1702.
- [5] M. L. Landry, T. E. Morrell, T. K. Karagounis, C-H Hsia, C-Y Wang, „Simple Syntheses of CdSe Quantum Dots”, *Journal of Chemical Education* 91 (2014) 274-279.
- [6] C. A. Bauer, T. Y. Hamada, H. Kim, M. R. Johnson, M. J. Voegtle, M. S. Emrick, „An Integrated, Multipart Experiment: Synthesis, Characterization, and Application of CdS and CdSe Quantum Dots as Sensitizers in Solar Cells”, *Journal of Chemical Education* 95 (2018) 1179-1186.
- [7] Wikipedia, hasło: „Odcień”. Strona <https://www.niwa.nu/2013/05/math-behind-color-space-conversions-rgb-hsl/> z dnia 13 listopada 2023 r.
- [8] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, „Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites”, *Journal of American Chemical Society* 115 (1993) 8706-8715.

Tabela 1. Dane dotyczące próbek nanocząstek CdSe, przedstawionych na Fot. 1

	Próbka 1	Próbka 2
Barwa	fioletowa	żółta
RGB	R = 73,5; G = 55,7; B = 149,7	R = 106,8; G = 97,3; B = 34,1
Długość fali emisji	417 nm	601 nm
Energia wzbudzenia	2,98 eV	2,07 eV
ΔE (równanie 8)	1,28 eV	0,37 eV
Obliczony promień nanocząstek	około 1,5 nm	około 3 nm

Na grzyby – ale ostrożnie!

Przez długi czas uznawane za magiczne, pojawiające się w nocy i mogące przynieść wiele fizycznych i psychicznych doznań, ale i śmierć przy nieprawidłowym rozpoznaniu. Mowa tu o grzybach, fascynujących gatunkach, których zbieraniem wielu z nas zajmuje się jesienią.

Anna-Maria Tryba

Trzeba jednak wiedzieć, że bezpieczne zbieranie grzybów to prawdziwa sztuka, nietrudno bowiem pomylić gatunek jadalny z trującym. Jakie są zatem odżywcze wartości grzybów, a jakie toksyczne substancje zawarte są w grzybach trujących? O tym traktuje niniejsze opracowanie.

Grzyby spożywane są przede wszystkim ze względu na walory smakowe i aromatyczne. W starożytnej Grecji uznawane były za pokarm bogów. Starożytni Egipcjanie podawali je w potrawach wyłącznie faraonom. W Chinach i Japonii stosowano je natomiast w medycynie. Po raz pierwszy właściwości lecznicze grzybów opisał Hipokrates około 400 r. p.n.e. Grzyby pozyskiwano wtedy głównie drogą zbieractwa, jednak ich uprawa w warunkach sztucznych ma także wielowiekową tradycję, rozpoczętą w krajach azjatyckich. W Europie początek upraw grzybów datuje się na XVIII w., kiedy to we Francji zaczęto uprawiać pieczarkę dwuzarodnikową. Owocniki jej niektórych rosnących odmian są do tej pory źródłem pożywienia.

Obecnie do królestwa grzybów (Fungi) zaliczanych jest około 14 000 gatunków grzybów wielkoowocnikowych, z czego minimum 2000 to gatunki jadalne. W Polsce najbardziej popularnymi grzybami, pozyskiwanymi ze środo-

wiska naturalnego są: borowik szlachetny (prawdziwek), koźlarz czerwony, koźlarz babka, podgrzybek brunatny, gąska zielonka, maślak zwyczajny, pieprznik jadalny (kurka).

Niestety nawet w naszych czasach pokutuje mylna opinia, iż grzyby nie mają żadnej wartości odżywczej, a jedynie ogólnie cenione walory smakowo-zapachowe. Jednak grzyby charakteryzują się wysoką zawartością niektórych składników odżywczych, szczególnie takich jak białka oraz witaminy – ryboflawina i niacyna. Ostatnie badania potwierdzają, że z uwagi na zawartość substancji biologicznie aktywnych grzyby mogą mieć wręcz prozdrowotne działanie.

Wartości odżywcze grzybów

Świeże owocniki grzybów kapeluszowych są niskokaloryczne (50-70 kcal/100 g) ze względu na dużą zawartość wody. Ich wartość odżywcza wynika z występowania w nich niewielkich ilości wspomnianych wyżej białek i witamin, ale także sacharydów, kwasów tłuszczowych i błonnika pokarmowego. Ilość i biologiczna wartość białka grzybów zależy od wieku owocnika. Grzyby świeże zawierają od 1,5 do 3,6% białka, natomiast w suszach grzybowych zawartość tego składnika waha się od 10 do 40%. Azot białkowy w grzybach stanowi około 2/3 azotu ogólnego, a pozostałą 1/3 część stanowią związki azotowe niebiałkowe, takie jak chityna, mocznik, biogenne aminy itp.

Z kolei zawartość tłuszczu w grzybach jest bardzo niska i wynosi od 0,4 do 0,8 g na 100 g świeżego produktu. W tłuszczu tym w większych ilościach występują estry takich kwasów tłuszczowych, jak linolowy, oleinowy i palmitynowy, przy czym udział linolowego i oleinowego waha się zazwyczaj w granicach 70-90% ogólnej ilości tych kwasów, zależnie od gatunku grzyba. Ogólnie można powiedzieć, że skład tłuszczów grzybowych zbliżony jest do składu olejów roślinnych, takich jak sojowy, arachidowy, bawełniany czy sezamowy.

Zawartość węglowodanów w grzybach wynosi przeciętnie od 4,3 do 8,0 g w 100 g świeżego produktu, przy czym ich skład jakościowy i ilościowy zależy od gatunku grzyba oraz od wieku owocnika. Głównymi składnikami węglowodanowymi grzybów są: hemiceluloza, celuloza, glikogen oraz niewielkie ilości cukrów prostych (głównie glukozy, mannozy i galaktozy).

O tym, że grzyby mogą stanowić źródło witamin z grupy B, wiedzą nieliczni. Niektóre gatunki grzybów pod względem zawartości niacyny i ryboflawiny nie ustępują niektórym produktom zbożowym, a także mięsu, które uważane jest za dobre źródło tych witamin. Na przykład 100 g świeżych pieczarek pokrywa w około 30% dobowe zapotrzebowanie na niacynę i w około 40% na ryboflawinę. Ponadto grzyby zawierają pewne ilości witaminy C, tiaminy, kobalaminy (wit. B12), witaminy D oraz E.

Niektóre gatunki o zabarwieniu pomarańczowym, np. pieprznik jadalny (kurka), są źródłem prowitaminy A. Grzyby są także dobrym źródłem składników mineralnych,



Fot 2. W suszonych grzybach zawartość białka wzrasta do 40%. Foto – Dreamstime

głównie związków potasu, fosforu i magnezu. Zawartość magnezu w grzybach jest zbliżona do zawartości tego pierwiastka w świeżych owocach czy warzywach. Poza tym występują w nich pierwiastki śladowe, takie jak miedź, cynk, żelazo, mangan, molibden i selen. Białko grzybów zawiera także w swojej strukturze znaczne ilości egzogenego aminokwasu lizyny, który w wielu produktach występuje w deficytowych ilościach.

Niezależnie od przedstawionych wyżej zalet grzybów warto pamiętać, że ze względu na zawartość w ścianach komórkowych nietrawionej przez człowieka chityny, należą one do produktów ciężkostrawnych i długo zalegających w przewodzie pokarmowym. Co więcej, w miarę wzrostu grzybów podwyższa się zawartość azotu chitynowego, co także wpływa na obniżenie strawności. A co najważniejsze, nigdy nie należy spożywać grzybów, co do których



Fot 1. Popularne w Polsce grzyby jadalne: a) borowik szlachetny, b) kurka-pieprznik, c) koźlarz czerwony. Foto – Agencja AS, wikimedia.commons.org

gatunku nie jesteśmy pewni. Niestety nie grzybiarza, poza jego własną wiedzą i doświadczeniem, nie ostrzeże, czy dany grzyb jest trujący, czy też nie.

Zatrucia grzybami i związki je wywołujące

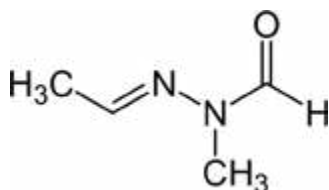
Grzyby trujące są definiowane jako te, które mimo odpowiedniej obróbki cieplnej wywołują problemy zdrowotne o dużej intensywności, mogące prowadzić nawet do śmierci. Ze względu na zawartość substancji toksycznych w grzybach i ich działanie na organizm, zatrucia możemy podzielić na:

1) Zatrucia cyklopeptydowe – cytotoksyczne

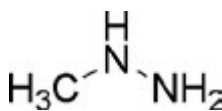
Wywołujące tego rodzaju zatrucia mykotoksyny powodują najczęściej zatrucie śmiertelnych. Odpowiadające za to cytotoksyny dzielimy na: **amatoksyny**, które blokują proces transkrypcji lub translacji, co prowadzi do martwicy komórek, **fallotoksyny**, mniej toksyczne od amatoksyn, ale działające szybciej przez uszkodzenie błon komórkowych oraz **werotoksyny** o działaniu podobnym do fallotoksyn. Toksyny te w największej ilości występują w takich gatunkach grzybów, jak: czubajeczka cuchnąca czy kasztanowata.

2) Zatrucia gyromitrynowe – monometylohydrazynowe

Gyromitryna jest substancją trującą, która w trakcie obróbki cieplnej zwykle ulega rozkładowi, ale nierzadko przetrzymuje nawet powtórne ugotowanie i odlanie wody. W ludzkim organizmie gyromitryna rozkłada się do równie toksycznej monometylohydrazyny o żrącym działaniu. Stadium bezobjawowe może trwać nawet do 8 godzin od spożycia, ale później następują silne bóle brzucha i daje o sobie znać osłabienie.



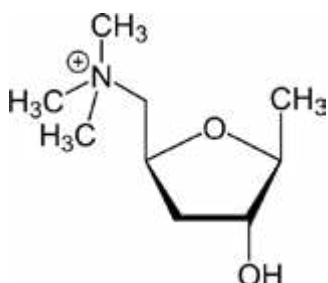
Rys. 1. Gyromitryna



Rys. 2. Monometylohydrazyna

3) Zatrucia muskarynowe

Ten typ zatrucia spowodowany jest przez substancję o nazwie muskaryna. Zawarta jest ona głównie w niektórych rodzajach strzępiaków – muchomorów i lejkówek. Muskaryna jest związkiem stabilnym temperaturowo. Pierwsze objawy zatrucia występują już po 15-20 minutach po zjedzeniu grzybów. Należą do nich ślinotok, ekstremalne

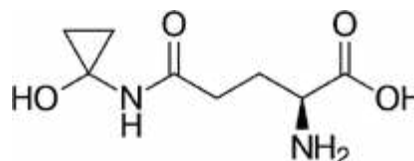


Rys. 3. Muskaryna

pocenie się, trudności z oddychaniem. Leczenie jest skuteczne, jeśli pacjent dostatecznie wcześniej otrzyma atropinę jako odtrutkę. Jednym z czołowych przedstawicieli grzybów zawierających muskarynę jest muchomor czerwony, o którym piszę dokładniej w dalszej części artykułu.

4) Zatrucia koprynowe

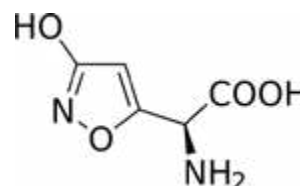
Niektóre grzyby z gatunku czernidłaków (np. czernidlak płowy) zawierają substancję o nazwie kopryna. Jest to toksyczna substancja, która w szczególności w połączeniu z alkoholem może spowodować poważne zatrucie. Objawami są zaczerwienienie skóry, wymioty i zaburzenia rytmu serca.



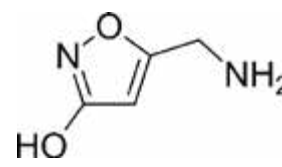
Rys. 4. Kopryna

5) Zatrucia izoksazolowe – neurotoksyczne

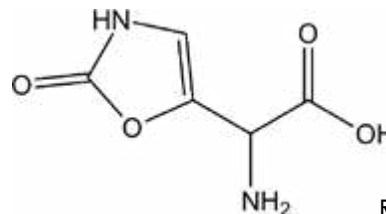
Dawniej toksyny izoksazolowe nazywane były truciznami mykoatropinowymi. W rzeczywistości mykoatropina jest mieszaniną przynajmniej trzech substancji: kwasu ibotenowego, muscimolu oraz muskazonu. Objawy zatrucia to m. in. uczucie palenia i mrowienia skóry oraz suchość w błonach śluzowych. Ponadto, oddziałując na centralny układ nerwowy, substancje te wykazują działanie psychotropowe. Ofiary mają przez to poczucie niezwyklej lekkości, występują u nich problemy ze wzrokiem i halucynacje. W Polsce takie zatrucia powoduje głównie muchomor plamisty.



Rys. 5. Kwas ibotenowy



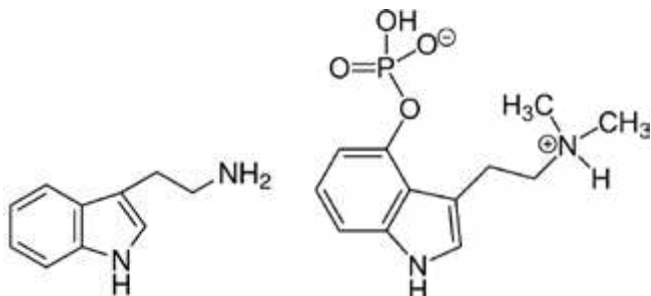
Rys. 6. Muscimol



Rys. 7. Muskazon

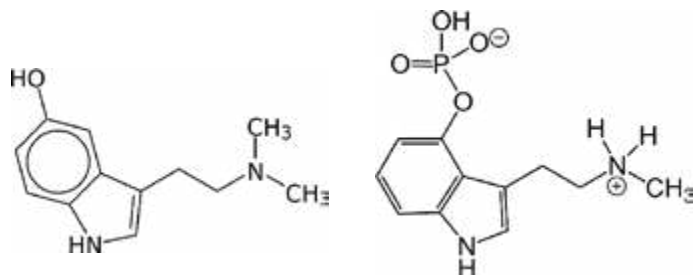
6) Zatrucia indolowe, psychotropowo-naurotoksyczne

Ten rodzaj zatrucia wywołują związki psychotropowe na bazie tryptaminy, takie jak psylocybina, psylocyna, baeocystyna, norbaeocystyna i bufotenina, które również należą do substancji halucynogennych. Mykotoxyskomania (uzależnienie od grzybów halucynogennych) stała się w ostatnich latach poważnym problemem, zwłaszcza wśród młodzieży. Stadium bezobjawowe może trwać od 15 minut do nawet 3 godzin od spożycia. Potem pojawiają się silne zawroty głowy



Rys. 8. Tryptamina

Rys. 9. Psilocybina

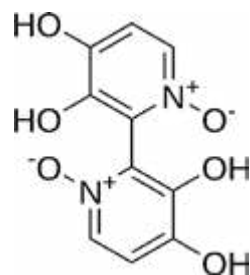


Rys. 10. Bufotenina

Rys. 11. Baeocystyna

wy, zaburzenia równowagi i koncentracji, zaburzenia mowy i mdłości. Wszystko to prowadzi także do zaburzeń percepcji wzrokowej.

7) Zatrucia orellaninowe



Rys. 12. Orellanina

Zatrucia te wywołują niektóre gatunki grzybów należące do zasłonaków, zawierające orellaninę (N,N'-ditlenek-3,3',4,4'-tetrahydroksy-2,2'-bipirydyny) – alkaloid, którego struktura została po raz pierwszy odkryta przez Antkowiaka i Gessnera w 1979 r. Spowodowane spożyciem zasłonaków zatrucia tą substancją bywają ciężkie, powodują bowiem poważne, nieodwracalne uszkodzenia nerek.

Chemiczne tajemnice muchomora czerwonego

Muchomor czerwony (*Amanita muscaria*) należy do najbardziej rozpoznawalnych i najczęściej używanych w piktogramach grzybów leśnych. Pierwsze informacje o nim pochodzą już z okresu 9000-7000 p.n.e., o czym świadczą malowidła naskalne z tego okresu. Od wieków szamani i czarownicy wykorzystywali go w swoich obrzędach. Plemiona wschodniej Syberii do dziś używają tych grzybów do rytuałów szamańskich.

Mimo licznych badań dotychczas nie została w pełni poznana zależność pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi składników aktywnych znajdujących się w muchomorze czerwonym a ich wpływem na organizm człowieka. Powyżej opisana została muskaryna (Rys. 3) jako jeden z owych toksycznych związków. Działa ona na obwodowe receptory cholinergiczne typu M (muskarynowe), wywołując charakterystyczny zespół objawów zwany toksydromem cholinergicznym muskarynowym.

Dwa główne składniki aktywne obecne w czerwonym muchomorze to kwas ibotenowy (Rys. 5) i muscimol (Rys. 6). Związki te są wzajemnie powiązane, bowiem

kwas ibotenowy przechodzi w znacznie aktywniejszą formę, którą jest muscimol. Największe ilości tych substancji zawarte są w czerwonej skórze kapelusza i hymenoforze (części owocnika z warstwą wytwarzającą zarodniki).

Obie te substancje są termostabilne i nie ulegają rozkładowi w wyniku gotowania grzybów. Przekraczając barierę krew-mózg, najprawdopodobniej poprzez aktywny transport, kwas ibotenowy i muscimol działają jak neuroprzekazniki zaangażowane w kontrolę aktywności neuronów rdzeniowych w ośrodkowym układzie nerwowym, powodując zaburzenia pracy mózgu.

Ponadto muchomor czerwony zawiera toksyczny muskazon (Rys. 7). Wszystkie te substancje wpływają na ośrodkowy układ nerwowy. W muchomorze czerwonym wykryto również cholinę, acetylocholinę, betainę, muskarydynę, niewielkie ilości alkaloidów tropanowych: atropiny (Rys. 13), hioscyjminy (Rys. 14), jak również skopolaminę (Rys. 15) i bufoteninę (Rys. 10).

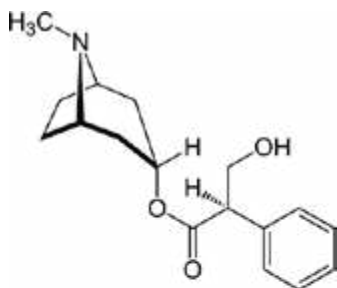
Możliwe jest również występowanie w muchomorze czerwonym amatozyn i fallotoksyn – toksyn typowych dla muchomora zielonawego (sromotnikowego) *Amanita phalloides* (o tym gatunku w dalszej części artykułu).

W większości przypadków jeden kapelusz grzybowy jest wystarczający dla wywołania efektów psychotropowych. Najprawdopodobniej mannitol, którego zawartość jest zmienna w owocnikach muchomora czerwonego, jest odpowiedzialny za przekraczanie bariery krew-mózg (efekty psychotropowe). Po spożyciu owocników muchomora czerwonego w pierwszej fazie zatrucia (po około 30 minutach) obserwowane jest znaczne osłabienie i uczucie zmęczenia, bóle i zawroty głowy, dezorientacja, zaburzenia widzenia, zaburzenia równowagi.

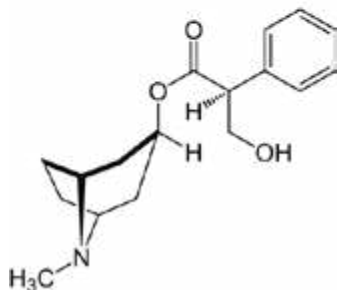
Objawy nieżytu żołądkowo-jelitowego są zazwyczaj nieznaczne (w pierwszej fazie zatrucia). Po nich następuje podbudzenie psychomotoryczne z euforią, następnie pojawia się depresja i niepokój, złudzenia wizualne i halucynacje słuchowe. Następuje wzrost temperatury ciała,



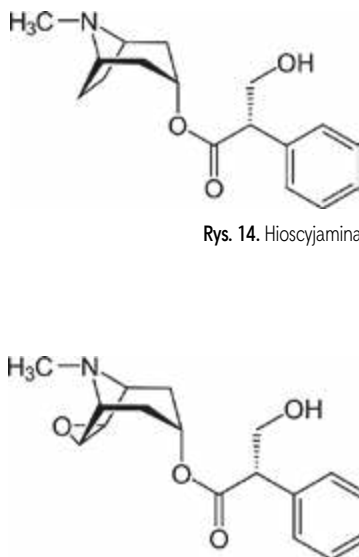
Fot. 3. Muchomor Czerwony. Foto – autorki



Rys. 14. Hioscyamina



Rys. 13. Izomery atropiny



Rys. 15. Skopolamina



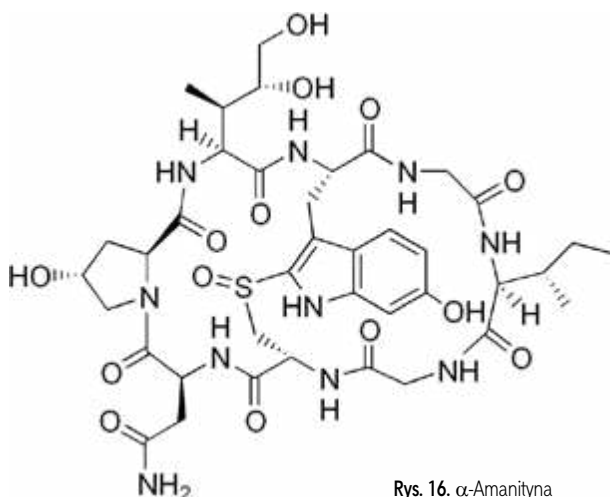
Fot. 4. Muchomor sromotnikowy. Foto – Dreamstime

skóra i błony śluzowe stają się suche, twarz zaczerwieniona, a źrenice ulegają rozszerzeniu. W najcięższych przypadkach zagrażających życiu obserwowane są zaburzenia układu oddechowego i krążenia. Sporadycznie mogą pojawić się objawy muskarynowe: pocenie się i nadmierne ślinienie. Czas trwania objawów klinicznych zwykle nie przekracza kilku godzin.

Co ważne, suszenie grzybów może zwiększyć ilość i siłę działania muscimolu, którego dawka śmiertelna wynosi około 25 mg na kilogram masy ciała. Efekt toksyczny obserwuje się po spożyciu już około 6 mg muscimolu. Nawet jeśli objawy zatrucia miną, to powtarzająca się konsumpcja muchomora czerwonego może prowadzić do uszkodzeń nerwów obwodowych (neuropatii), czy nawet uszkodzeń mózgu.

Chemiczne tajemnice muchomora sromotnikowego

Muchomor sromotnikowy, obecnie coraz częściej nazywany zielonkawym, jest niewątpliwie najbardziej toksycznym gatunkiem grzyba występującym na terenie Polski.



Rys. 16. α -Amanityna

Grzyb ten zawiera aż trzy grupy substancji trujących: amantotoksyny (amatoksyny), fallotoksyny, a także werotoksyny.

Najbardziej zagrażająca człowiekowi jest ich pierwsza grupa, ze względu na niezwykle silne działanie oraz odporność zarówno na obróbkę termiczną, jak i działalność kwasów żołądkowych i enzymów trawiennych. Najbardziej niebezpieczną substancją zawartą w muchomorze sromotnikowym jest α -amanityna (Rys. 16); za śmiertelną dawkę tej trucizny zawartej w muchomorze sromotnikowym uważa się 1 mg na kilogram masy ciała dorosłego człowieka.

Ten cykliczny oligopeptyd działa hamująco na tworzenie się białek enzymatycznych oraz strukturalnych w komórkach organizmu. Z wielokrotnie i wydłużone destrukcyjne działanie polipeptydów amatoksyn jest konsekwencją ich połączenia się z białkami osocza oraz dostania się do cyklu krążenia wątrobowo-jelitowego. Skutkiem jest szybkie niszczenie i martwica komórek wątroby oraz nerek.

Muchomor sromotnikowy wywołuje widoczne objawy zatrucia po upływie pewnego czasu, zwanego okresem utajenia, różniącego się w zależności od dawki, wieku i stanu zdrowia oraz typu potrawy, w której znalazły się grzyby. W związku z tym zatrucie muchomorem daje o sobie znać po od 6 do 48 godzin od spożycia grzyba. Do tej pory nie wynaleziono w pełni skutecznego antidotum na truciznę muchomorów sromotnikowych.



Dr inż. Anna-Maria Tryba

Bibliografia:

- [1] Pavol Skubla, Wielki atlas grzybów, D.W. Elipsa, Warszawa 2008
- [2] <https://www.medonet.pl/zdrowie,muchomor-sromotnikowy>
- [3] <https://www.medonet.pl/zdrowie,muchomor-czerwony>

W obronie wartościowości.

Cz. I.

(Artykuł dyskusyjny)

Foto – Dreamstime

Wartościowość jest jednym z podstawowych pojęć przekazywanych uczniom na lekcjach chemii, bez którego trudno wyobrazić sobie początki nauki zapisywania wzorów związków chemicznych, zarówno w postaci sumarycznej, jak i strukturalnej, a także reakcji chemicznych w formie odpowiednich równań.

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

Pojęcie wartościowości do języka chemii wprowadził w roku 1852 angielski badacz Edward Frankland (1825-1899) [1-3]. Wg Franklanda pierwiastki miały posiadać zmienną, ale określoną w ścisłych granicach zdolność nasycania się, tzw. wartościowość [3]. Znaczenie tego pojęcia podkreślano już w drugiej połowie XIX wieku. Dawało ono pierwsze odpowiedzi na pytania o źródło określonej empirycznie stechiometrii i budowy wielu związków chemicznych. Na podstawie wartościowości można było usystematyzować aktualną wiedzę o wzajemnym stosunku ilościowym pierwiastków w związkach chemicznych [3]. Historyczne początki, rozwój i rola tego pojęcia w powiązaniu z kształtującą się równocześnie teorią wiązań chemicznych została omówiona w pracy Macieja Woźniczki [1].

Mogłoby się wydawać, że dzisiaj kwestie dotyczące wartościowości pierwiastków zostają szczegółowo i wyczerpująco wyjaśnione w trakcie nauczania chemii, zarówno w szkole podstawowej, jak i w liceach czy technikach zawodowych, tzn. tam gdzie lekcje tego przedmiotu są na porządku dziennym.

W chwili obecnej, w zależności od źródła, termin wartościowości jest definiowany różnie. Typowe podręcznikowe sformułowanie [4] wartościowości jest tożsame z definicją tego pojęcia zawartą w Słowniku Języka Polskiego PWN, według której **wartościowość to liczba wiązań chemicz-**

nych, jakie może utworzyć atom danego pierwiastka z innymi atomami [5]. Stwierdzenie to uzupełniane bywa informacją, że w przypadku związków jonowych wartościowość pierwiastka jest równa liczbowo ładunkowi jego jonu, który występuje w kryształach związku [6].

Pomimo prostoty samej idei wartościowości, na kolejnych etapach kształcenia chemicznego pojęcie to staje się źródłem wielu pytań i wątpliwości. Z jednej strony wynikają one z problemów ze stosowaniem wczesnoszkolnej definicji do poznawanych coraz liczniejszych, złożonych i różnorodnych związków chemicznych. Z drugiej strony wiąże się z tym, iż wraz z poszerzającą się wiedzą chemiczną uczniów spojrzenie z tej perspektywy na wzory i strukturę nawet od dawna już znanych im substancji w kontekście wartościowości nieraz wywołuje u nich dezorientację. Dydaktykom chemii również nieobce są kłopoty z posługiwaniem się tym pojęciem podczas lekcji na różnych poziomach edukacji i w różnych typach szkół.

U podstaw nauki chemii w szkole podstawowej wartościowość funkcjonuje w odniesieniu do związków pierwiastków z wodorem i tlenem. Uczniowie dowiadują się, że wartościowość pierwiastków w stosunku do wodoru wynosi kolejno od I do IV w grupach 1, 2, 13 i 14, po czym kolejno maleje do I w grupie 17. W stosunku do tlenu maksymalna wartościowość pierwiastków rośnie od I w grupie 1 do VII w grupie 17.

W dalszym etapie nauki uczniom łatwo jest uogólnić poznane wartościowości na wiele innych wzajemnych połączeń pierwiastków oraz zaakceptować fakt istnienia pierwiastków o stałych oraz zmiennych wartościowościach.

Po zaznajomieniu się z budową elektronową atomów wiedzą już oni, że maksymalna wartościowość pierwiastka w związkach chemicznych nie przekracza liczby elektronów walencyjnych.

Jednak powiązanie konkretnych konfiguracji elektronowych atomów niektórych ważnych pierwiastków z ich wartościowością w związkach kowalencyjnych rodzi już pewne problemy interpretacyjne, które wymagają posłużenia się koncepcjami stanu wzbudzonego oraz hybrydyzacji. Typowe szkolne przypadki dotyczą wartościowości II dla berylu, III dla boru i IV dla węgla. Sam ten przykład ilustruje, jak nawarstwiają się trudności w nauczaniu chemii, gdy zachodzi konieczność zachowania spójności w coraz szerszej strukturze pojęciowej tej dziedziny.

Rozważmy sytuację, w której rozbieżności pomiędzy definicją wartościowości a faktami ujawniają się tak wyraźnie, iż nie mogą pozostać bez wyjaśnienia ze strony nauczyciela. Uczniowie liceów i techników umieją już rysować wzory elektronowe, znają wiązanie koordynacyjne i w pewnym momencie napotykać niespodzianki. Oto wobec wartościowości tlenu równej II, węgiel w tlenku o wzorze sumarycznym CO powinien być pierwiastkiem dwuwartościowym, zaś cząsteczka tlenu węgla(II) jest łatwa do opisanego, gdyż narzuca się obecność jednego wiązania podwójnego, analogicznego do każdego z dwóch wiązań węgiel-tlen w cząsteczce CO₂.

Budowa tlenu CO jest jednak bardziej złożona i ma on strukturę :C≡O:, a zatem wzór elektronowy wskazuje na wiązanie potrójne, znane uczniom z cząsteczki azotu N₂, która jest izoelektronowa z cząsteczką CO. Jedno z wiązań w CO można przedstawić jako wiązanie koordynacyjne, przy czym tlen jest donorem pary elektronowej, zaś atom węgla jej akceptorem. W istocie sytuacja dla CO jest nawet jeszcze bardziej skomplikowana i opis za pomocą rzędu wiązania wskazuje na ok. 2,5-krotne (rzęd wiązania 2,6 [7]). Wyjaśnienie takiego stanu rzeczy wymaga już jednak aparatu pojęciowego i formalizmu wykraczającego poza chemię szkolną.

Siarka tworzy m.in. często omawiane na lekcjach związki, w których jest pierwiastkiem IV- i VI-wartościowym, ale w świetle tych wartościowości ich wzory elektronowe stają się dla uczniów intrygujące. Np. w kwasie siarkowym(IV) o wzorze H₂SO₃ atom siarki łączy się z atomami tlenu trzema wiązaniami (dwa kowalencyjne-spolaryzowane i jedno koordynacyjne), a jednocześnie widać, iż dla utworzenia tych wiązań niezbędne są cztery elektrony atomu siarki. W kwasie siarkowym(VI) o wzorze H₂SO₄ siarka łączy się z atomami tlenu czterema wiązaniami (dwa kowalencyjne-spolaryzowane i dwa koordynacyjne), a do ich utworzenia niezbędne jest wykorzystanie sześciu elektronów walencyjnych atomu siarki. Jak zatem pojęcie wartościowości koresponduje z budową tego typu cząsteczek? Te i inne przykłady, gdzie różnice pomiędzy poznaną wcześniej definicją wartościowości pierwiastków, a liczbą wiązań jakie one tworzą w związkach chemicznych, demonstrują uczniom, że takie sformułowanie jest nieprecyzyjne.

W tym momencie w toku edukacji chemicznej pojawia się pojęcie stopnia utlenienia jako swoiste antidotum na problemy z wartościowością. Powszechnie odąd używane (a być może nawet nadużywane), wypiera ono niemal całkowicie wartościowość z praktyki dydaktycznej w szkołach ponadpodstawowych. W literaturze można wręcz spotkać się ze stwierdzeniem, iż pojęcie stopnia utlenienia pozwala skutecznie zastąpić i wyeliminować mało funkcjonalne pojęcie wartościowości [8]. Danikiewicz [9] już wiele lat temu wyraził wątpliwości odnośnie do efektywności i celowości osadzania dawnej koncepcji wartościowości we współczesnej teorii wiązań chemicznych.

Głębsza analiza problemu prowadzi jednak do wniosku, że sytuacja jest nieco bardziej złożona i nie uzasadnia przyjęcia skrajnego stanowiska całkowicie za lub przeciw posługiwaniu się wartościowością. Pojęcie wartościowości jest niewątpliwie trudne do precyzyjnego ujęcia w ramach dzisiejszych teorii budowy atomu [9], niemniej istnieją interesujące prace z chemii kwantowej oparte na obliczeniach uwzględniających jonowe i kowalencyjne wkłady do wiązania chemicznego oraz wykorzystujące do opisu wiązań teorię informacji [10-13], ale z oczywistych względów są one zbyt zawansowane na potrzeby szkolnej dydaktyki. Co ważniejsze jednak, należy zdać sobie również sprawę z nieporozumień wynikających z nagromadzonych przez dziesięciolecia wieloznaczności terminu wartościowość i rozmaitych kontekstów jego funkcjonowania w chemii. W rezultacie, mówiąc dziś o wartościowości często zapominamy, co właściwie mamy na myśli pod tym pojęciem i nierzadko używamy go nieświadomi swego wymieszania się różnych jego ujęć.

Definicje wartościowości

Poszczególne koncepcje wartościowości omówili m.in. Danikiewicz [9] oraz Jurowska i współpracownicy [14], w tym takie terminy, jak wartościowość stechiometryczna, walencyjność i jednowartościowość, które charakteryzujemy w dalszej części artykułu. W tym miejscu podkreślimy, że autorzy ci słusznie zauważają, iż pierwotną podstawą idei wartościowości nie były rozważania teoretyczne, ale ustalone empirycznie fakty o łączeniu się ze sobą atomów pierwiastków jedynie w ściśle określonych stosunkach liczbowych i masowych (prawa stałości składu Prousta i stosunków wielokrotnych Daltona).

Z różnorodnych danych eksperymentalnych, zgromadzonych na długo przed ukształtowaniem się współczesnej teorii budowy materii, pochodzi także istotna obserwacja, odnotowana przez Wernera, że znaczna grupa pierwiastków wykazuje w związkach chemicznych zmienną wartościowość (np. różne tlenki azotu, siarki, chloru, manganu, chromu). Co ciekawe, uczony ten wprowadził mało dziś znane terminy wartościowości pierwotnej i wtórnej, do których nawiązują obecnie stosowane pojęcia stopnia utlenienia i liczby koordynacyjnej [14].

Poniżej charakteryzujemy znaczenia, w jakich funkcjonuje termin „wartościowość”, a które tylko częściowo

pokrywają się, często zaś niosą odmienne informacje. Wyjaśnia to wiele wątpliwości i pomyłek, jakie stają się udziałem uczących się chemii. Zauważmy ponadto istnienie pojęć pokrewnych lub pomocniczych, używanych przy omawianiu wzorów i budowy drobin substancji chemicznych, tj. w podobnych kontekstach jak wartościowość. Należą do nich: rząd wiązania, ładunek formalny, ładunek cząstkowy, stopień utlenienia, liczba koordynacyjna i liczba przestrzenna [15].

Różnorodne, znane z historii chemii, literatury i praktyki dydaktycznej znaczenia wartościowości obejmują następujące istotne przypadki [8, 9, 14-28]:

1) **Wartościowość jako liczba**, która służy do wyrażenia stosunków stechiometrycznych, ilościowy parametr „zdolności pierwiastków do łączenia się”. Przytoczmy tu definicję IUPAC terminu „valence” [16]:

„The maximum number of univalent atoms (originally hydrogen or chlorine atoms) that may combine with an atom of the element under consideration, or with a fragment, or for which an atom of this element can be substituted.”

Mówi się często w tym kontekście o wartościowości formalnej [27], jakkolwiek precyzyjniej byłoby posługiwać się tutaj terminem **wartościowość stechiometryczna** [14, 15]. Jest to najbardziej pierwotne znaczenie wartościowości, historycznie wywodzące się z liczby atomów wodoru, z jaką może wiązać się jeden atom danego pierwiastka, tworząc odpowiedni wodorek lub podwojonej liczby atomów tlenu w tlenku tego pierwiastka [17].

Na podstawie dostępnych dwuskładnikowych połączeń z wodorem, np. HCl, H₂O, H₂S, NH₃, CH₄ określono wartościowość stechiometryczną takich pierwiastków jak fluorowce lub tlenowce i następnie wyznaczono wartościowości innych pierwiastków we fluorkach, chlorkach i tlenkach o znanym wzorze sumarycznym (rzeczywistym lub empirycznym), w których przyjmuje się wartościowość I dla F i Cl oraz II dla O.

Biorąc pod uwagę wzory takie jak Na₂O, BeO, Al₂O₃, PCl₃, CO₂, SO₂, N₂O₄, N₂O₅, P₄O₁₀, PCl₅, SO₃, SF₆, CrO₃, Cl₂O₇, Mn₂O₇, XeF₄, OsO₄, itd., wyprowadzamy wartościowości pierwiastków w tych konkretnych związkach: I dla Na, II dla Ca, III dla Al, IV dla C, N i S, V dla N i P, VI dla S i Cr, VII dla Cl i Mn, VIII dla Xe i Os. W podobny sposób, na drodze porównywania innych wzorów sumarycznych, można dzięki wartościowości stechiometrycznej uporządkować wiedzę empiryczną dotyczącą typowych wzajemnych proporcji atomowych, charakteryzujących połączenia poszczególnych pierwiastków ze sobą.

Jak widzimy, w cytowanej definicji IUPAC [16] występuje pojęcie jednowartościowości. Również ono pochodzi z obserwacji, że istnieją takie pierwiastki, które w związkach dwuskładnikowych tworzą połączenia wyłącznie z jednym atomem drugiego pierwiastka. Warunek ten spełniają wodor (z zastrzeżeniem wyjątków typu wiązań wodorowych lub połączeń z wiązaniem wielocentrowym, np. [HF₂]⁻, B₂H₆) i litowce (gdy rozważamy jednostki formalne substancji jonowych), natomiast inne pierwiastki, o ile wy-

kazują jednowartościowość, to jest ona jedną z możliwości, np. chlor w HCl lub CCl₄ w porównaniu z HClO lub ClF₅.

Sens jednowartościowości to oddolne ograniczenie indeksu stechiometrycznego we wzorze rzeczywistym związków należących do daltonidów. Wprawdzie dla związków niestechiometrycznych (bertolidów) wzory sumaryczne zawierają ułamkowe indeksy stechiometryczne, to definicja wartościowości stechiometrycznej ich nie obejmuje. Na przykład, w niestechiometrycznym wodorku palladu PdH_x stosunek atomowy wodoru do metalu (x) może wynosić 0,7, ale nie stoi to w sprzeczności z jednowartościowością wodoru w związkach stechiometrycznych.

Zauważmy, iż spotykane czasem uogólnienie, że wartościowość stechiometryczna może wskazywać na to, ile atomów wodoru mógłby zastąpić jeden atom danego pierwiastka w związku jest nieprecyzyjne. Przykładowo, o ile wartościowość II dla tlenu wskazuje formalnie, że zamiast czterech atomów wodoru w CH₄ mamy dwa atomy tlenu w CO₂ (stosunek indeksów stechiometrycznych O:H = 2:4 = 1:2), to taka interpretacja zawodzi przy porównaniu CO i CH₄. We wzorze tlenku CO jeden atomu tlenu pojawia się w miejsce aż czterech atomów wodoru z metanu, ale nie przypisujemy tutaj atomowi tlenu wartościowości IV, lecz stwierdzamy zmienną wartościowość węgla w związkach, która formalnie wynosi IV dla CO₂ i II dla CO.

Należy pamiętać, iż zmienność wartościowości stechiometrycznej danego pierwiastka na ogół wygląda różnie wobec poszczególnych pierwiastków, np. fosfor w połączeniu z wodorem jest III-wartościowy, zaś w związkach z tlenem i chlorem może być III i V-wartościowy. Szereg pierwiastków nie tworzy z wodorem prostych związków o budowie cząsteczkowej, a pozostałe osiągają w tych związkach tylko jedną ze swoich typowych wartościowości, np. azot w NH₃, siarka w H₂S, jod w HI [9].

Z powodu względnego charakteru każdej proporcji trzeba mieć na uwadze, że najprostszy wzór empiryczny nie zawsze jest wzorem rzeczywistym, mimo poprawnego rachunkowo posłużenia się wartościowością stechiometryczną. Znany przykład to tlenek fosforu V-wartościowego, czyli P₄O₁₀ zamiast P₂O₅. Z kolei w szeregach związków binarnych typu 1:1, 2:1, itd. różne wartościowości mogą prowadzić do identycznych par indeksów stechiometrycznych, np. NaH, CaO, AlP i SiC, CaH₂ i SnO₂, AlCl₃ i ReO₃, SnCl₄ i RuO₄.

Wartościowość stechiometryczna pojawiła się w chemii jako wielkość typowo empiryczna, porządkująca ogrom faktów zgromadzonych w toku poznawania składu substancji. Ma ona jednak bardzo ograniczoną przydatność przy próbach interpretacji budowy mikroskopowej drobin i może prowadzić do błędnych uogólnień odnośnie do typów połączeń chemicznych.

Analiza samych wzorów, takich jak CaO, MnO, MnO₂, BaO, BaO₂, CO, CO₂, N₂O₄, NO₂, K₂O₂, KO₂, CrO₃, KO₃, Cr₂O₃ nie pozwala rozstrzygnąć, kiedy odzwierciedlają one różne wartościowości pierwiastków, a kiedy także różne typy struktur. Niezbędna jest wiedza empiryczna, np. że wśród związków metali z tlenem znajdują się nie tylko tlenki, ale i nadtlenuki, ponadtlenuki a nawet ozonki [25, 26].

Zestawiając wzory sumaryczne tlenowych kwasów fosforu, azotu i chloru można by dojść do wniosku, iż szereg wzorów sumarycznych H_3PO_2 , H_3PO_3 i H_3PO_4 - zgodnie ze szkolną metodą przypisywania wartościowości stechiometrycznej atomowi niemetalu w kwasach tlenowych - odpowiada fosforowi I-, III- i V-wartościowemu [27]. Taka informacja nie wskazuje jednak na istotne różnice w budowie między tymi związkami, ani na faktyczny brak pełnej analogii strukturalnej z szeregiem kwasów tlenowych chloru I, III, V i VII-wartościowego: HClO , HClO_2 , HClO_3 i HClO_4 .

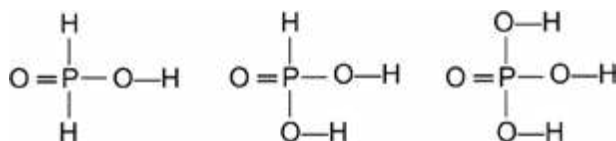
Nie można jednocześnie zaprzeczyć, że wartościowość stechiometryczna oddaje ogromne usługi na wczesnym etapie nauczania chemii przy zapisywaniu i zapamiętywaniu dużej liczby wzorów wielu ważnych substancji, od wody po kwasy nieorganiczne i sole. W ten sposób znajomość wartościowości pierwiastków, przy uwzględnieniu możliwości zmiennej wartościowości dla wielu z nich, pozwala zaskakująco skutecznie odtwarzać liczne wzory sumaryczne.

Ta przydatność jest faktem dydaktycznym i właśnie z prostoty i intuicyjności w operowaniu formalnym wynika podstawowe znaczenie koncepcji wartościowości stechiometrycznej w chemii szkolnej. To, co równie zadziwiające to fakt, że tak praktyczne i elementarne, zdawałoby się, pojęcie staje się trudne i niejednoznaczne przy próbach jego redefinicji i interpretacji opartych o mikroskopową charakterystykę substancji i zdobycze chemii teoretycznej.

2) Wartościowość jako liczba kresek łączących dany atom z innymi we wzorze strukturalnym (ale nie elektronowym!) Jest to graficzna reprezentacja (symbol) wartościowości jako **wartościowość formalna** [8]. Pojedyncza kreska w zasadzie nie oznacza tutaj pary elektronów, w odróżnieniu od wzoru elektronowego, jakkolwiek w niektórych przypadkach bywa jej równoważna. Dlatego we wzorze strukturalnym H_2SO_4 do centralnego atomu siarki dorysowujemy 6 kresek, ale już we wzorze elektronowym występują 4 kreski (reprezentujące 4 wiązania 2-elektronowe, z tego 2 koordynacyjne – oznaczane wówczas strzałką).

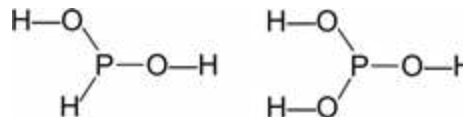
Podobnie porównajmy odmienny wzór strukturalny $\text{C}=\text{O}$ oraz wzór elektronowy $:\text{C}::\text{O}:$. Konsekwentnie do przyjętej konwencji we wzorze strukturalnym nie używamy kresek na oznaczenie wolnych par elektronowych ani nie wyróżniamy w specjalny sposób wiązań koordynacyjnych.

Wartościowość formalna może, ale nie musi być równa wartościowości stechiometrycznej, o czym świadczy porównanie wzorów strukturalnych dominujących form wspomnianego wyżej szeregu kwasów fosforowych, którym odpowiada jedna wartościowość formalna fosforu, tj. V:



Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych tlenowych kwasów fosforu formalnie V-wartościowego

Jak pokazują z kolei struktury niedominujących form tautomerycznych kwasów H_3PO_2 i H_3PO_3 , są one związkami fosforu formalnie III-wartościowego:



Rys. 2. Wzory strukturalne kwasów fosforu formalnie III-wartościowego: formy tautomeryczne kwasów H_3PO_2 i H_3PO_3

Wzory strukturalne z kreskami symbolizującymi wartościowość formalną, stosowane na początkowym etapie nauczania chemii, mimo iż zostają potem zastąpione wzorami elektronowymi, to prawidłowo obrazują kolejność powiązania atomów w cząsteczkach, pozwalają na przyswojenie budowy wielu ważnych związków i wyrabiają w uczniach nawyk uświadamiania sobie istnienia określonej struktury kryjącej się za wzorem sumarycznym, tworząc podstawy dydaktyczne dla pojęć konstytucji cząsteczek i izomerii [27].

3) Wartościowość wynikająca z ładunku jonu, która funkcjonuje pod nazwą **wartościowości jonowej** lub **elektrowartościowości** [15], może być zdefiniowana jako liczba elektronów oddanych lub pobranych przez atom danego pierwiastka podczas tworzenia kationu lub anionu. Takie podejście pozwala rozszerzyć koncepcję wartościowości stechiometrycznej na jony proste, następnie na jony złożone, co jest też spójne z zapisywaniem wzorów sumarycznych substancji o budowie jonowej jako elektroobojętnych jednostek formalnych, np. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. W tej konwencji, wartość bezwzględna ładunku jonu stanowi odpowiednik jego wartościowości stechiometrycznej. Jony takie jak H^+ , Cl^- , NO_3^- , OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, O_2^- , Na^+ , NH_4^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ traktujemy jako I-wartościowe, jony Ca^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, O_2^{2-} jako II-wartościowe, zaś jony Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, PO_4^{3-} jako III-wartościowe.

Zauważmy, iż elektrowartościowość jest już koncepcją opartą o realny, mierzalny parametr, jakim jest ładunek elektryczny jonu jako całości i z tego względu np. obecność w strukturze substancji konkretnych jonów złożonych nieraz wyjaśnia pozornie nietypowy wzór sumaryczny. Nie będą bowiem zaskoczeniem wzory węglików litu, wapnia, magnezu oraz glinu: Li_2C_2 , CaC_2 , MgC_2 , Mg_2C_3 i Al_3C_4 , jeśli weźmiemy pod uwagę istnienie jako elementów strukturalnych jonów złożonych: C_2^{2-} ($[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$) i C_3^{4-} ($[\text{C}=\text{C}=\text{C}]^{4-}$) oraz jonu C^{4-} , które formalnie można potraktować jako jednostki stechiometrycznie II i IV-wartościowe.

Podobnie w serii związków: K_2O , K_2O_2 , KO_2 i KO_3 mamy do czynienia z substancjami zbudowanymi z kationów K^+ oraz anionów, odpowiednio: O^{2-} (tlenkowy), O_2^{2-} (nadktlenkowy), O_2^- (ponadktlenkowy) i O_3^- (ozonkowy), stąd powyższe wzory sumaryczne pozostają w pełnej zgodności z wartościowością stechiometryczną I dla potasu. Inne znane przykłady to FeS_2 z kationem Fe^{2+} i anionem disiarczkowym S_2^{2-} oraz Fe_3O_4 z kationami Fe^{2+} i Fe^{3+} we wzajemnym stosunku stechiometrycznym 1:2, łącznie przypadającymi na 4 aniony tlenkowe O^{2-} .

Warto zwrócić uwagę na pewne podobieństwo idei elektrowartościowości i stopnia utlenienia [9, 28, 29]. Wychodząc od ładunku realnego jonu złożonego jako całego indywiduum (np. NO_3^- , ClO_4^-), poprzez ładunek realnego jonu prostego (np. O^{2-}), dochodzi się do koncepcji wartościowości jonowej składników drobin w postaci wymagowanych jonów prostych, np. $[\text{N}^{3+}]$, $[\text{Cl}^{+7}]$, które wyodrębnia się na drodze formalnego rozbicia drobin według arbitralnie przyjętych reguł.

Można też uznać, iż stopień utlenienia przypomina pojęcie wartościowości stechiometrycznej, opatrzonej znakiem, zaadaptowanej w taki sposób, aby wzór sumaryczny komponował się zgodnie z zasadą zachowania ładunku z fikcyjnych jonów jako podstawowych cegiełek budowy. Jeszcze bardziej umowny charakter ma średni stopień utlenienia, gdzie zdarzają się wartości ułamkowe [30], niekorespondujące z żadnymi prostymi jonami, a wynikające z próby pogodzenia wzoru sumarycznego i całkowitej elektrowartościowości któregoś z pierwiastków, np. przyjęcie +I dla wodoru daje -12/5 dla węgla w C_5H_{12} lub -II dla tlenu daje 8/3 dla ołowiu w Pb_3O_4 .

Ważną kwestią jest, aby uczniowie nie mylili elektrowartościowości lub wartościowości stechiometrycznej jonu złożonego, związanych z ładunkiem elektrycznym całego indywiduum, np. SO_3^{2-} , ze stopniem utlenienia atomu centralnego w takim jonie. Powinni oni jednocześnie dostrzegać różnicę między mającym sens fizyczny ładunkiem kationów i anionów występujących w roztworach lub w sieci krystalicznej, a umownymi wartościami stopni utlenienia poszczególnych atomów, jak IV dla siarki w SO_3^{2-} . Łatwo wykazać uczniom tę umowność, dobierając inne zestawy stopni utlenienia atomów przy zachowaniu prawidłowego ładunku całego jonu złożonego.

4) Wartościowość kowalencyjna, czyli wiązalność [15], określa, w ilu wiązaniach kowalencyjnych bierze udział dany atom, tj. ile wspólnych par elektronowych dzieli on z sąsiadującymi atomami w drobinie. We wzorach elektronowych pojedyncza kreska lub dwie kropki symbolizują parę elektronową, przy czym parę elektronową składającą się na wiązanie koordynacyjne zaznacza się w postaci pojedynczej strzałki.

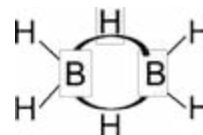
Tak zdefiniowana wiązalność odpowiada zatem pierwotnemu rozumieniu wartościowości, ograniczonemu do liczby wiązań kowalencyjnych tworzonych przez dany atom z innymi atomami w cząsteczce [9, 18, 23]. Zależy ona od liczby elektronów walencyjnych w ten sposób, że 1 elektron daje ze strony 1 atomu wkład do typowego wiązania kowalencyjnego 2-centrowego, 2-elektronowego, zaś para elektronowa atomu donora daje wkład do wiązania koordynacyjnego 2-centrowego, 2-elektronowego.

Ta sama wartościowość kowalencyjna może być realizowana przez kombinacje wiązań o różnej krotności. Węgiel zarówno w CO_2 , jak i diamencie, metanie, etenie lub etynie jest czterowiązalny, a jednocześnie może tworzyć wiązania pojedyncze, podwójne i potrójne. Pojęcie wartościowości rozszerzane na ugrupowania atomów, zwłaszcza

w związkach organicznych, również rozumiane jest w kategoriach ich wiązalności, np. grupa metylowa $-\text{CH}_3$ jest jednowiązalna, a grupy metylenowa $-\text{CH}_2-$ i metylenowa $=\text{CH}_2$ są dwuwiazalne [17].

Azot jest trójiązalny w cząsteczce $:\text{N}\equiv\text{N}:$ poprzez 1 wiązanie potrójne, zaś w HNO_2 – poprzez 1 wiązanie pojedyncze $\text{N}-\text{OH}$ i 1 podwójne $\text{N}=\text{O}$. Wartościowość stechiometryczna i formalna azotu w HNO_2 także wynosi III. Z kolei w HNO_3 azot staje się czterowiązalny, gdyż trzeci atom tlenu łączy się z atomem azotu jednym wiązaniem koordynacyjnym $\text{N}\rightarrow\text{O}$. Widzimy, iż pojawia się tu rozbieżność pomiędzy wartościowością stechiometryczną lub formalną dla azotu (V) a jego czterowiązalnością, podobnie jak w przypadku VI-wartościowej i czterowiązalnej siarki w H_2SO_4 oraz IV-wartościowej i trójiązalnej siarki w H_2SO_3 .

Kilka powyższych przykładów pokazuje, że liczba wiązań, którymi atom danego pierwiastka łączy się z innymi atomami nie zawsze odpowiada liczbie elektronów walencyjnych tego atomu, tworzących te wiązania. Trzeba przy tej okazji wspomnieć, że elektrony atomów danego pierwiastka mogą być angażowane w oddziaływania chemiczne na różne sposoby, toteż 2-elektronowe 2-centrowe wiązanie kowalencyjne jest częstą, ale tylko jedną z możliwości opisu połączeń między atomami. W niektórych cząsteczkach konieczne jest np. przyjęcie, że dwa elektrony uczestniczą w pojedynczym wiązaniu trzech atomów. Jest to wiązanie trójboczne [26], spotykane np. w cząsteczce diboranu o wzorze sumarycznym B_2H_6 , które strukturę można symbolicznie przedstawić następująco:



Rys. 3. Struktura diboranu B_2H_6 . Łuki symbolizują wiązania trójboczne B-H-B

4.1 Wiązalność i krotność wiązań

Już na początkowym etapie nauki chemii [8, 18, 27] uczniowie dowiadują się, że wodór i fluorowce tworzą cząsteczki dwuatomowe z pojedynczym wiązaniem między atomami, dwuatomowa cząsteczka tlenu O_2 zawiera wiązanie podwójne, a również dwuatomowa cząsteczka azotu N_2 – potrójne. Siarka może tworzyć np. cząsteczki S_2 i pierścienie S_8 , w których każdy atom sąsiaduje z dwoma innymi, zaś atomy fosforu w cząsteczkach P_4 i atomy węgla w diamencie są bezpośrednio powiązane z czterema innymi atomami.

Czy jednak fakt zerowego stopnia utlenienia fluoru, tlenu i azotu w ich homoatomowych cząsteczkach w fazie gazowej informuje nas o wiązaniu pojedynczym w cząsteczce H_2 , podwójnym w O_2 i potrójnym w N_2 ? Ten ważny aspekt łączenia się atomów jednego pierwiastka w większe struktury ginie z pola widzenia w kontekście rozważań opartych o stopień utlenienia i wartościowość. Dla układów jednopierwiastkowych nie tylko stopień utlenienia,



Foto – Adobe Stock

ale także ich wartościowość (jako liczbę wiązań w związku chemicznym) przyjmuje się równą zero [4], jakkolwiek ich atomy mogą tworzyć zarówno wiele wiązań pojedynczych, jak i wiązania wielokrotne, a łączna liczba wiązań może, lecz nie musi być równa maksymalnej wartościowości formalnej danego pierwiastka w związkach chemicznych (np. azot, fosfor, siarka).

W takich sytuacjach szczególnie odpowiednie wydaje się pojęcie wiązalności, która ma głębszy chemiczny sens od stopnia utlenienia i lepiej odzwierciedla potencjalną zdolność danego pierwiastka do tworzenia związków oraz jest ściślej związana z możliwością przewidywania struktury cząsteczek [20]. Informacja o krotności wiązania homoatomowego w cząsteczkach pierwiastków jest przecież ważna i funkcjonuje na dalszych etapach nauki chemii wraz z powszechnym odwoływaniem się do wiązań wielokrotnych homo- i heteroatomowych w związkach chemicznych węgla, azotu, tlenu, siarki lub fosforu. Warto więc nie tracić z oczu pojęcia wiązalności, gdyż np. w aspekcie dwuwiązalności tlenu istnienie wiązania podwójnego w cząsteczce O_2 jest jakościowo pokrewne obecności dwóch podwójnych wiązań $C=O$ w CO_2 .

Podobnie, w chemii węgla znacznie istotniejsze niż jego występowanie na stopniach utlenienia od -IV do IV jest to, że prawie zawsze jest on czterowiązalny [31, 32], z czego wynikają ogromne konsekwencje dla związków organicznych i przewidywań ich struktur związków chemicznych, w tym różnych typów izomerów. Czy znając z góry jedynie wartości stopni utlenienia uczeń może lepiej przewidywać struktury wspomnianych wcześniej kwasów tlenowych fosforu niż posługując się znajomością typowych wiązalności fosforu, konfiguracją elektronową pierwiastków, klasyczną teorią wiązań i wzorami elektronowymi?

Warto dodać, że teoria strukturalna dopuszcza często możliwość istnienia cząsteczek wyglądających „egzotycznie” na podstawie wzoru sumarycznego, np. C_3O_2 lub H_2O_3 .

To, czy istnieją one w naturze, w jakich reakcjach mogłyby powstać i czy byłyby trwałe, jest kwestią doświadczalnej weryfikacji, która w powyższych przypadkach jest pozytywna – są znane podtlenek węgla [33] i tritlenek diwodoru [34]. Jednak istotniejsze jest, iż koncepcja wiązalności łatwiej niż koncepcja stopnia utlenienia umożliwia już wstępne rozważanie hipotetycznych drobin o postulowanym wzorze sumarycznym jako konkretnych połączeń o zdefiniowanej konstytucji, tj. $O=C=C=C=O$ oraz $H-O-O-O-H$.

5) **Wartościowość jako różnica między liczbą elektronów walencyjnych wolnego atomu a liczbą elektronów niewiązanych atomu związanego** [22]. Elektronami niewiązającymi są elektrony wolnych par, np. w H_2O lub pojedyncze niesparowane elektrony w przypadku cząsteczek-rodników, np. NO_2 , jakie pozostały na tym atomie po utworzeniu wiązań. Problematyczne w takim ujęciu jest jednak pomijanie pary elektronowej przyjętej przez akceptor w wiązaniu koordynacyjnym, jako elektronów w całości pochodzących od donora. Nie zmienia ona bowiem ani liczby elektronów walencyjnych atomu wolnego, ani liczby elektronów w wolnych parach elektronowych w atomie związanym koordynacyjnie z donorem [22, 28]. Stąd np. w H_2SO_4 wartościowość 2 atomów tlenu byłaby równa II, a dwóch innych równa 0, gdyż z 6 elektronów wokół każdego z tych 2 rdzeni atomowych tlenu pozostaje nadal 6 elektronów (3 wolne pary), a zatem $6-6=0$.

Dla siarki natomiast otrzymujemy tą metodą „klasyczną” wartościowość VI, gdyż po utworzeniu wiązań z 4 atomami tlenu nie pozostaje żaden wolny elektron przy rdzeniu atomowym siarki, stąd $6-0=VI$. Wiązanie koordynacyjne jest więc potraktowane niesymetrycznie z punktu widzenia centrum koordynacji i ligandów. W obu przypadkach jednak obliczona różnica wskazuje na to, jaką **liczbę własnych elektronów** dany atom zaangażował w połączenia kowalencyjne z innymi atomami. Podobnie w cząsteczce diboranu atomy boru angażują w wiązania po 3 swoje elektrony, zaś atomy wodoru po 1 swoim elektronie, co daje wartościowość III dla boru i I dla wodoru, a więc zgodne także z wartościowościami stechiometrycznymi.

Parkin [22] podkreśla, że tak zdefiniowana wartościowość może być wyznaczana tylko pod warunkiem znajomości struktury cząsteczki, w przeciwieństwie do wartościowości stechiometrycznej. Koncepcja ta dopuszcza ponadto posługiwanie się wartościowością także dla połączeń homoatomowych, w tym dla drobin czystych pierwiastków. W takich przypadkach staje się ona równoznaczna z wiązalnością, np. dla tlenu wynosi II zarówno w H_2O_2 , jak i w O_2 .

Ciekawymi przypadkami są jony H_3O^+ i NH_4^+ . W niniejszym ujęciu należałoby określić wartościowość tlenu w H_3O^+ jako IV, zaś azotu w NH_4^+ jako V [22]. O ile bowiem w cząsteczce wody tlen wykorzystuje swoje 2 elektrony do 2 wiązań pojedynczych z dwoma atomami wodoru, to po przyjęciu dodatkowego protonu wykorzystuje kolejne 2 elektrony walencyjne do utworzenia wiązania koordynacyjnego, czyli łącznie angażuje już 4 elektrony w wiązania w jonie H_3O^+ . Z kolei azot w NH_3 wykorzystał swoje 3 elektrony, a do

skoordynowania protonu w NH_4^+ zostaje wykorzystana jego wolna para elektronowa, czyli łącznie angażuje on komplet swoich 5 swoich elektronów walencyjnych.

Wartościowości równe IV i V w powyższych przypadkach mogłyby wydawać się szokujące, ale tylko w ramach innego rozumienia wartościowości niż oparte o liczbę własnych elektronów atomu zaangażowanych w wiązania. Tradycyjne ujęcie nie musi jednak być jedynym czy choćby uprzywilejowanym sformułowaniem wartościowości. W sensie jakościowym koordynacja protonów przez wolne pary elektronowe atomów tlenu jest analogiczna do koordynacji atomów tlenu przez wolne pary elektronowe atomów siarki, fosforu lub azotu w takich jonach jak SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- .

6) Powyższą definicję można nieco zmodyfikować, definiując **wartościowość elektronową**:

Wartościowość elektronowa pierwiastka chemicznego oznacza liczbę elektronów, jaką jego atom może oddać lub pobrać na powłokę walencyjną na potrzeby wiązań z atomami innego pierwiastka w celu utworzenia związku chemicznego.

Sformułowanie to jest bliskie definicji podanej przez Pazdrę [8, 18]:

„Wartościowość pierwiastka jest równa liczbie elektronów, które jego atom oddaje lub pobiera, albo też uwspólnia podczas tworzenia drobin związku chemicznego”.

Co ciekawe, takie określenie wartościowości przypomina definicję stopnia utlenienia, spotykaną w starszych podręcznikach, np.:

„Liczba elektronów, którą atom może wykorzystać do utworzenia wiązania kowalencyjnego, semipolarnego [tj. koordynacyjnego] lub jonowego” [24].

Zgodnie z ideą wartościowości elektronowej tlen koordynowany przez siarkę w cząsteczkach typu H_2SO_3 i H_2SO_4 nadal jest II-wartościowy, gdyż wiążąca para elektronowa pochodzi wprawdzie od donora (S), ale tym samym zostaje uwspólniona przez oba związane atomy, dając wkład 2 jednostek do wartościowości siarki i tlenu. Z kolei utworzenie wiązań jonowych między początkowo elektroodbojnymi atomami oznacza wzajemną wymianę elektronów, których liczba przypadająca na atom danego pierwiastka byłaby jego wartościowością elektronową, np. I dla potasu i II dla siarki w siarczku potasu, zbudowanym z jonów K^+ i S^{2-} w proporcji 1:2.

Celowo w pierwszej definicji nie użyliśmy określenia „drobina związku chemicznego”, aby uniknąć traktowania związków o budowie jonowej jako struktur cząsteczkowych, co niefortunnie może sugerować cytowane sformułowanie [8, 18]. Ten błąd łatwo może się utrzymywać, gdy wzór sumaryczny jest zastępowany wzorem kreskowym (strukturalnym) i w świadomości ucznia kreska, używana później na oznaczanie wiązania kowalencyjnego, może wciąż pozostawać również symbolem oddziaływania atomów w substancjach zbudowanych z jonów. Dla związków jonowych elektrowartościowość oraz zdefiniowana wyżej wartościowość elektronowa nie stoją w sprzeczności z prawidłową interpretacją wiązania jonowego.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Woźniczka M., *U źródeł wiązań chemicznych*, Kwartalnik Historii Nauki i Techniki, 1992, 37/3, 27-64, dostępne online: https://bazhum.muzhp.pl/media/files/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki-r1992-37-3-n3/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki-r1992-37-3-s27-64/Kwartalnik_Historii_Nauki_i_Techniki-r1992-37-3-s27-64.pdf
- [2] https://pl.wikipedia.org/wiki/Edward_Frankland
- [3] Bielecki J., *Rzut oka na rozwój chemii w XIX stuleciu*, Warszawa, 1901 s.17, dostępne online: <http://dlibra.ums.lublin.pl/Content/22708/PDF/A19494.pdf>
- [4] Litwin M., Styka-Wlazło Sz., Szymońska J., *To jest chemia 1. Chemia ogólna i nieorganiczna*, Wydawnictwo Nowa Era, Warszawa, 2022.
- [5] <https://sip.pl/wartosciowosc>
- [6] *Wartościowość pierwiastków chemicznych*. Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji i Nauki, dostępne online: <https://zpe.gov.pl/a/wartosciowosc-pierwastkow-chemicznych/DJeOxSKpe>
- [7] Martinie R. J., Bultema J. J.; Vander Wal M. N., Burkhart B. J.; Vander Griend D.A., DeKock R. L., *Bond order and chemical properties of BF, CO, and N₂*, J. Chem. Educ. 2011, 88 (8), 1094-1097.
- [8] Pazdro K. M., *Chemia dla licealistów. Budowa materii w oczach chemika*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- [9] Danikiewicz W., *O wartościowości, elektrowartościowości i stopniu utlenienia*, Chemia w Szkole 1984, 30(1), 16-22.
- [10] Evarestov R. A., Varyazov V. A., *Quantum-chemical definition of the atomic valence in molecules and crystals*, Theor. Chim. Acta 1991, 81, 95-103.
- [11] Nalewajski R. F., Mrozek J., *Modified valence indices from the two-particle density matrix*, International Journal of Quantum Chemistry, 1994, 51, 187-200.
- [12] Nalewajski R.F., *O wiązaniu chemicznym inaczej*, Wiad. Chem. 2011, 65 (9-10), 729-794, dostępne online: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BUS8-0017-0029>
- [13] de Silva P., *Wiązania chemiczne z teorii informacji Fishera*, Praca magisterska, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, 2008, dostępne online: <http://www2.chemia.uj.edu.pl/~zch/mgrfiles/2008-desilva>
- [14] Jurowska A., Jurowski K., Roztocki K., Krzeczowska M., *Reakcje utleniania-redukcji w chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Scientiae et Didactics, Kraków, 2015, dostępne online: https://scientiaetdidactics.files.wordpress.com/2015/03/rwensetd_2015_ii.pdf
- [15] Lautenschläger K.-H., Schröter W., Wanninger A., *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007
- [16] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/V06588>
- [17] Siekierski S., *Chemia pierwiastków*, Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa, 1998
- [18] Pazdro K. M., Rola-Noworyta A., *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.
- [19] Sienko M. J., Plane R. A., *Chemia. Podstawy i własności*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- [20] Lockwood K. L., *Redox revisited*, J. Chem. Educ. (1961), 38(6), 326-329.
- [21] Eblin L. P., *Oxidation number in auto-redox reactions*, J. Chem. Educ. 1951, 28(4), 221-223.
- [22] Parkin G., *Valence, oxidation number, and formal charge: three related but fundamentally different concepts*, J. Chem. Educ., 2006, 83(3), 791-799.
- [23] Cox P.A., *Krótkie wykłady. Chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [24] Durrant P. J., Durrant B., *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1965.
- [25] Pluciński T., *Uwagi o chemikach i równaniach reakcji chemicznych*, dostępne online: <http://www.tomek.strony.ug.edu.pl/rowna.htm>
- [26] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [27] Pazdro K. M., Danikiewicz W., *Chemia dla licealistów. Podstawy. Część I. Chemia ogólna*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- [28] Smith D. W., *Valence, covalence, hypervalence, oxidation state and coordination number*, J. Chem. Educ. 2005, 82, 1202-1204.
- [29] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04365>
- [30] Chojnacki H., *Zagadnienie utleniania i redukcji w świetle teorii kwantowej*, Procesy Redox, Materiały 4 Wiosennej Szkoły Dydaktyki Chemii, s. 31-42, Karpacz, 20-25 maja 1985.
- [31] Langner M., *Reakcje utleniania i redukcji w nauczaniu chemii*, WSiP, Warszawa, 1982
- [32] Koszmider M., *Utleniająco-redukujące właściwości związków węgla*, Chemia w Szkole 32(3), 1986, 144-148.
- [33] Ellern A., Drews T., Seppelt K., *The structure of carbon suboxide, C₃O₂, in the solid state*, Z. Anorg. Allg. Chem. 2001, 627, 73-76.
- [34] Nyffeler P. T., Boyle N. A., Eltepu L., Wong C.-H., Eschenmoser A., Lerner R. A., Wentworth, Jr. P., *Dihydrogen trioxide (HOOOH) is generated during the thermal reaction between hydrogen peroxide and ozone*, Angew. Chem. 2004, 116, 4756-4759.



Sacharydy

– od prostych doświadczeń do kolorowych kulek

Joanna Kurek

Podane poniżej propozycje doświadczeń, dotyczących zarówno monosacharydów, disacharydów, jak i polisacharydów z wykorzystaniem różnorodnych reakcji chemicznych w celu ich izolacji z danego surowca: a także utleniania czy reakcji estryfikacji. Eksperymenty mogą wykonywać nie tylko nauczyciele w formie pokazów lekcyjnych, zarówno w szkołach podstawowych, jak i ponadpodstawowych, ale także uczniowie tych szkół z pomocą nauczyciela, w ramach zajęć kółka chemicznego. W poniższych przepisach zostały pominięte dobrze znane sposoby przygotowania odczynników Tollensa i Trommera, choć są one potrzebne do przeprowadzenia niektórych doświadczeń.

UWAGA!

W eksperymentach stosuje się między innymi stężone kwasy oraz zasady. **BEZWZGLĘDNIE** należy mieć założone okulary ochronne i fartuch laboratoryjny, a prace (o ile to możliwe) WYKONYWAĆ POD SPRAWNIE DZIAŁAJĄCYM DYGESTORIUM.

Doświadczenie 1. Otrzymywania glukozy z drewna

W tym doświadczeniu będzie można wyizolować celulozę zawartą w trocinach, która pod działaniem kwasu siarkowego(VI) ulegnie hydrolizie do glukozy. W krajach skandynawskich poniższą metodą z odpadów drewnianych są produkowane znaczne ilości glukozy.

Odczynniki

- 3 g suchych trocin
- 10 ml wody
- 4 ml stęż. H_2SO_4

- stały NaOH
- świeżo sporządzony odczynnik Trommera lub Tollensa
- amoniak – stężony roztwór wodny

Sprzęt

- zlewka o poj. 100 ml 1 szt.
- zlewka o poj. 50 ml 2 szt.
- bagietka szklana
- płytka grzejna
- krystalizator
- papierki uniwersalne

Wykonanie:

3 g trocin umieścić w zlewce o poj. 100 ml i dodać 10 ml wody oraz 4 ml stężonego kwasu siarkowego(VI). Zlewkę umieścić na płytce grzejnej i mieszać zawartość bagietką szklaną, doprowadzając roztwór do stanu łagodnego wrzenia, utrzymywanego przez około 15 minut. Następnie zlewkę należy zdjąć z płytki i ochłodzić np. w krystalizatorze z zimną wodą, po czym przesączyć roztwór (lub zlać roztwór oddzielając go od trocin), podzielić go na dwie części w dwóch zlewkach o poj. 50 ml. Do pierwszej zlewki dodać w celu zobojętnienia stały wodorotlenek sodu NaOH, a następnie dodać roztwór siarczanu miedzi(II). Do drugiej zlewki celem zobojętnienia dodać roztwór amoniaku i następnie świeży odczynnik Tollensa lub Trommera. Zanotować obserwacje i zestawić wnioski.

Doświadczenie 2. Hydroliza celulozy

Zarówno wata, jak i bibuła zawierają w swoim składzie celulozę, która pod działaniem kwasu siarkowego(VI) ulega hydrolizie do glukozy.

Odczynniki

- wata i bibuła
- 120 ml wody
- 40 ml; stęż. H_2SO_4

- wodorotlenek sodu (stały)
- świeżo sporządzony odczynnik Trommera

Sprzęt

- 4 zlewki o poj. 100 ml
- 2 zlewki o poj. 200 ml
- bagietka szklana
- papierki uniwersalne

Wykonanie:

Do każdej zlewki o pojemności 100 ml dodać 10 ml wody i następnie powoli dodać po 20 ml stężonego kwasu siarkowego(VI). Do powstałej gorącej mieszaniny wrzucić, ciągle mieszając ją bagietką, kawałeczki waty. Gdy nastąpi całkowite ich rozтворzenie, kontynuować mieszanie jeszcze przez 3 minuty. Tak przygotowany roztwór wlać do drugiej zlewki o pojemności 200 ml zawierającej 50 ml wody. 10 ml tego roztworu należy pobrać do kolejnej zlewki i zobojętnić go stałym NaOH, po czym podzielić świeżo otrzymanym odczynnikiem Trommera. Analogiczne doświadczenie należy wykonać dla próbki bibuły, zestawiać obserwacje i wnioski.

Doświadczenie 3. Badanie składu papieru

Celuloza zawarta jest w wacie, bibule, a także papierze, który jednak zawiera także ligninę. Dla potwierdzenia obecności ligniny należy przeprowadzić doświadczenie z wykorzystaniem chlorowodoru aniliny, który powoduje powstanie żółtego zabarwienia o intensywności proporcjonalnej do zawartości ligniny.

Odczynniki

- wata i bibuła
- papier gazetowy i np. do ksero
- anilina
- 5% wodny roztwór kwasu solnego

Sprzęt

- zlewka
- wkrapacz/ pipeta Pasteura
- 3 szalki Petriego

Chlorowodorek aniliny otrzymuje się poprzez rozpuszczenie w małej zlewce, KONIECZNIE POD SPRAWNIĘ DZIAŁAJĄCYM WYCIĄGIEM, 3-5 kropli aniliny w 2 ml 5% roztworu kwasu solnego.

Na trzech szalkach Petriego umieścić kolejno: watę, kawałek bibuły i kawałek papieru. Za pomocą pipety Pasteura nanieść na te próbki po kilka kropli chlorowodoru aniliny.

Doświadczenie 4. Nitrowanie celulozy

Celem doświadczenia jest porównanie rozpuszczalności celulozy i nitrocelulozy w kwasach i rozpuszczalnikach organicznych. Do doświadczenia potrzebna jest czysta celuloza albo w przypadku jej braku np. wata.

Odczynniki

- 2 g waty
- kwas azotowy(V) stężony 12 ml
- kwas siarkowy(VI) stężony 20 ml
- aceton

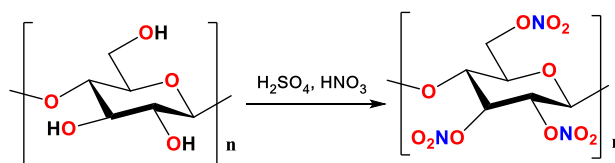
Sprzęt

- 6 zlewek o poj. 100 ml
- bagietka szklana
- bibuła laboratoryjna lub ręczniki papierowe
- krystalizator
- kolbka stożkowa o poj. 100 ml z korkiem szklanym

W dwóch zlewkach o poj. 100 ml umieścić kłębuszki waty, dodać do jednej kroplami stężony kwas azotowy(V), a do drugiej - stężony kwas siarkowy(VI) i sprawdzić, czy następuje rozpuszczanie polisacharydu. W trzeciej zlewce umieścić kłębuszek waty i dodać aceton, sprawdzić czy następuje rozpuszczanie.

Do kolbki o poj. 100 ml wlać ostrożnie 12 ml stężonego kwasu azotowego(V), a następnie ostrożnie, małymi porcjami, dodać 20 ml stężonego kwasu siarkowego(VI); w ten sposób otrzymuje się *mieszaninę nitrującą*. Zlewkę z tą mieszaniną umieścić, w celu ochłodzenia, w krystalizatorze z wodą do uzyskania temperatury pokojowej. Następnie *mieszaninę nitrującą* ze zlewki ostrożnie przelać do kolbki stożkowej i wewnątrz niej umieścić trzy kłębuszki waty o łącznej masie około 1 g. Kolbkę zamknąć korkiem, założyć rękawice ochronne i wytrząsać łagodnie przez 8-10 minut. Po upływie tego czasu kłębki znitrowanej waty należy wyjąć za pomocą bagietki szklanej i przepłukać dokładnie wodą, a następnie dokładnie osuszyć za pomocą bibuły laboratoryjnej lub ręczników papierowych.

Do kolejnych trzech zlewek włożyć po jednym z kłębuszków znitrowanej waty. Do pierwszej dodać kroplami stężony kwas azotowy(V), do drugiej stężony kwas siarkowy(VI), a do trzeciej aceton i zaobserwować, czy nastąpiło rozpuszczenie nitrocelulozy (azotanu celulozy). Narysować wzory strukturalne, ukazujące glukozę jako jednostkę monomeryczną celulozy, obrazującą przeprowadzoną reakcję.



Doświadczenie 5. Otrzymywanie celulozoidu

Azotan celulozy potocznie nazywany jest nitrocelulozą, z której można wytworzyć celulozoid.

Odczynniki

- 0,5 g nitrocelulozy (Doświadczenie 4)
- kamfora 0,1 g
- alkohol etylowy 5 ml

Sprzęt

- 2 zlewki o poj. 100 ml
- bagietka szklana
- szczypce
- folia aluminiowa lub blaszka np. foremka do pieczenia ciast

W pierwszej zlewce umieścić 0,1 g kamfory oraz 5 ml etanolu i wymieszać zawartość bagietką do rozpuszczenia kamfory. W drugiej zlewce umieścić 0,5 g azotanu celulozy i zwilżyć go alkoholem etylowym. Do etanolowego roztworu kamfory przenieść szczypcami nawilżony w etanolu kawałek nitrocelulozy i całość starannie mieszać z użyciem bagietki szklanej. Jeśli otrzymana papka jest bardzo gęsta, należy dodać niewielką ilość etanolu. Następnie przenieść papkę, formując z niej cienką warstwę, na folię aluminiową lub blachę (formę do ciast) i pozostawić w ciepłym miejscu do odparowania etanolu ok. 1 godzinę. Po tym czasie otrzymane elastyczne tworzywo sztuczne (celuloid) można zdjąć z metalowej powierzchni. Celuloid daje się łatwo sklejać za pomocą acetonu albo formować po wcześniejszym ogrzaniu we wrzącej wodzie.

Doświadczenie 6. Celuloza i odczynnik Schweitzera – wytwarzanie jedwabiu miedziowego

W tym doświadczeniu pod wpływem odczynnika Schweitzera nastąpi rozpuszczenie celulozy, co stanowi podstawę stosowanej od dawna metody wytwarzania sztucznego jedwabiu.

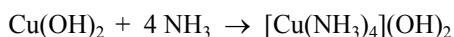
Odczynniki

- 1 g waty (celulozy)
- woda destylowana
- 6 g siarczan(VI) miedzi(II)
- wodny roztwór wodorotlenku sodu
- amoniak stężony
- kwas siarkowy 10%

Sprzęt

- zlewka o poj. 250 ml
- bagietka szklana
- kolbka stożkowa o poj. 100 ml + korek
- strzykawka
- krystalizator

W zlewce o poj. 250 ml umieścić 50 ml wody destylowanej i rozpuścić 6 g siarczanu(VI) miedzi(II). Roztwór zobojętnić ilościowo tak, aby uniknąć rozpuszczenia wodorotlenku miedzi. Następnie zdekantować ciecz, przemyć osad wodą i odsączyć go na zwykłym lejkiem z sączkiem z bibuły. Osad przenieść do kolbki stożkowej zaopatrzonej w korek szklany o poj. 100 ml i rozpuścić poprzez dodanie 25 ml stężonego amoniaku, co powoduje wytworzenie rozpuszczalnego wodorotlenku tetraaminamiedzi(II):



Do tak przygotowanego odczynnika należy wprowadzić małymi porcjami około 1 g waty i całość długo wytrząsać, obserwując rozpuszczanie się celulozy, przy jednoczesnym gęstnieniu roztworu. Tak przygotowany roztwór może posłużyć do wytworzenia sztucznego jedwabiu w następujący sposób. Dużą strzykawkę napęlić uzyskanym roztworem. Do krystalizatora wlać 10% wodny roztwór kwasu siarkowego(VI), zanurzyć czubek strzykawki i powoli ciągłym ruchem tłoka wyciskać granatowoniebieską ciecz ze strzykawki obserwując formowanie się nici. W zakwaszonym roztworze następuje wytrącanie się zregenerowanej celulozy.

Doświadczenie 7. Pergamin

Prawdziwy pergamin to wyprawiona w specjalny sposób skóra zwierzęca. Jednak nazwę taką nosi także nieprześlakalny dla wody i tłuszczu papier, często stosowany np. w pracach kuchennych i przemyśle spożywczym, a także w pracach kreślarskich.

Odczynniki:

- 60% kwas siarkowy
- 1% wodny roztwór amoniaku
- bibuła paski

Aparatura i szkło:

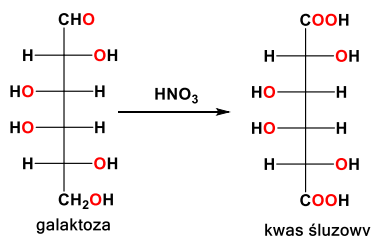
- krystalizator poj. 250 ml – 2 szt.
- bagietka szklana
- szczypce

Bibułę (najlepiej filtracyjną) pociąć na paski 5 sztuk o szerokości 2 cm i długości 10 cm. W jednym krystalizatorze umieszczamy schłodzony wodny 60% roztwór kwasu siarkowego(VI), a w drugim 1% wodny roztwór amoniaku. Ponumerować ołówkiem paski bibuły u góry i dolną część zanurzyć chwytając szczypcami do wysokości $\frac{3}{4}$ długości paska według następującego schematu: na 1 – 10 sekund, na 2 – 30 sekund, na 3 – 1 minuta, na 4 – 2 minut i na 5 – 4 minuty. Po wyjęciu z roztworu kwasu paski opłukać wodą i następnie każdy, w celu zobojętnienia zanurzyć do drugiego krystalizatora zawierającego wodny 1% roztwór amoniaku na 15 minut. Wysuszyć. Po całkowitym wyschnięciu pasków porównać je z bibułą niepoddaną działaniu kwasu i amoniaku.

Po działaniu kwasem na paski bibuły powinny one się znacząco skurczyć, ale jednocześnie ich wytrzymałość mechaniczna powinna znacząco wzrosnąć. Ponadto stopień zmian strukturalnych w bibule jest związany z czasem jej przebywania w kąpeli z 60% roztworu kwasu siarkowego(VI). Następuje wtedy pęcznienie włókien celulozowych, a cząsteczki celulozy przylaczając wodę ulegają częściowej hydrolizie. W pierwszym etapie powstaje tzw. hydroceluloza, której włókna są ze sobą ściślej połączone niż w celulozie, co powoduje, że nie następuje przepuszczanie ani wody, ani tłuszczu przez papier pergaminowy i jest on o wiele mocniejszy niż zwykła bibuła.

Doświadczenie 8. Kwas śluzowy z galaktozy

Schemat reakcji:



Odczynniki:

- galaktoza 1 g
- kwas azotowy (65%) 10 ml
- NaOH 10% roztwór
- HCl rozcz. (1:1)
- woda destylowana

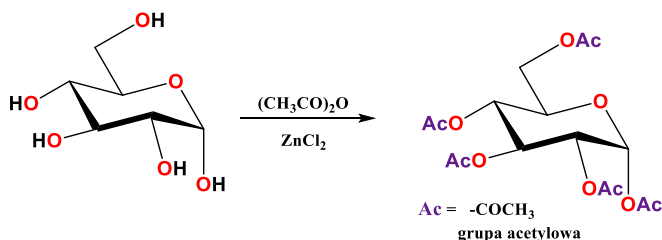
Aparatura i szkło:

- kolba okrągłodenna o poj. 50 ml
- nasadka na kolbę z węzłem do odprowadzania gazów
- zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem
- czasza grzejna
- łąpa
- zlewki

1 g galaktozy należy umieścić w kolbie okrągłodennej o poj. 50 ml zaopatrzonej w nasadkę połączoną z węzłem do odprowadzania gazów i dodać 10 ml 65% kwasu azotowego. **Pracę należy prowadzić pod sprawnie działającym dygestorium!** Mieszaninę odparować do objętości roztworu ok. 2 ml poprzez **bardzo delikatne** ogrzewanie na czaszy grzejnej (wydzielają się brunatne dymy tlenków azotu). Mieszanina gęstnieje z powodu wydzielania się kwasu śluzowego. Pozostawić ją do zupełnego ostygnięcia i następnie rozcieńczyć ją 3 ml wody. Otrzymany osad odsącza się i przenosi ilościowo do zlewki. W celu oczyszczenia tego surowego produktu należy dodać niewielką ilość roztworu NaOH aż do rozpuszczenia osadu i ponownie wytrącić go rozcieńczonym HCl (1:1, v/v). **W czasie dodawania wodorotlenku, a potem kwasu należy uważać, aby temperatura roztworu nie przekraczała 25°C.** Czysty produkt – kwas śluzowy w ilości około 0,5 g otrzymuje się w postaci krystalicznego proszku.

Doświadczenie 9. Otrzymywanie 1,2,3,4,6-Penta-O-acetylo- α -D-glukopiranozy

W doświadczeniu zostanie przeprowadzona reakcja estryfikacji z udziałem hydroksylowych grup D-glukozy.



Odczynniki:

- bezwodny chlorek cynku 0,54 g
- eter dietylowy 100 ml
- bezwodnik octowy 12,3 ml
- D-glukoza 2,52 g
- etanol do krystalizacji

Aparatura i szkło:

- kolba dwuszyjna okrągłodenna o poj. 100 ml
- chłodnica zwrotna
- rurka z chlorkiem wapnia
- mieszadło magnetyczne
- łaźnia wodna
- łaźnia olejowa
- zlewka o poj. 200 ml
- zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rurkę ze środkiem suszącym i mieszadło magnetyczne umieszcza się 0,54 g bezwodnego chlorku cynku (**jest higroskopijny, dlatego należy go bardzo szybko umieścić w kolbie reakcyjnej**) i 12,3 ml bezwodnika octowego. Mieszaninę ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej, mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego przez 5-10 minut, aż większość chlorku cynku ulegnie rozpuszczeniu. Wówczas powoli dodaje się 2,52 g sproszkowanej D-glukozy. W czasie dodawania glukozy roztwór w kolbie należy mieszać łagodnie, aby kontrolować energicznie przebiegającą reakcję, a następnie mieszaninę ogrzewa się przez 1 godzinę w czaszy grzejnej lub/łaźni olejowej w temperaturze 100°C. Po tym czasie mieszaninę wylewa się do dość dużej zlewki zawierającej 125 ml wody z lodem i miesza energicznie, aby ułatwić hydrolizę nieprzereagowanego bezwodnika octowego. Wydziela się olej, który stopniowo zestala się w ciągu ok. 30 min. Produkt odsącza się, przemywa dokładnie zimną wodą i krystalizuje kilkakrotnie z alkoholu etylowego aż do uzyskania stałej temp. topnienia. Czysty produkt wykazuje t.t. 110-111°C. Wydajność wynosi ok. 3,5g (63%).

Doświadczenie 10. Alginiany w kolorowych i smacznych kuleczkach

Celem doświadczenia jest otrzymanie barwnych mikrokapsulek zawierających wewnątrz nich smakowy syrop spożywczy, dzięki czemu nadają się do spożycia (kuchnia molekularna) lub jako kapsułki zawierające olejki zapachowe.

Odczynniki:

- 1% roztwór CaCl_2
- 2% roztwór alginianu sodu
- woda destylowana
- olejek zapachowy np. lawendowy, cynamonowy lub zapachowy olejek do ciast,
- sok malinowy, barwnik spożywczy

Aparatura i szkło:

- zlewki o poj. 150 ml i 100 ml
- strzykawka z igłą lub bez
- krystalizator



Fot. 1. Etapy tworzenia alginianowych kapsulek; syrop malinowy, roztwór alginianu sodu i 1% roztwór CaCl_2 (u góry), alginianowe kapsułki w 1% roztworze CaCl_2 (u dołu po lewej) i uformowane bezbarwne i różowe kapsułki – z dodatkiem syropu malinowego (po prawej)

- lejek
- bagietka
- mieszadło magnetyczne

Wykonanie doświadczenia. 1 g alginianu sodu umieścić w zlewce o pojemności 100 ml i dodać 50 ml wody destylowanej, mieszać całość bagietką do uzyskania możliwie jednolitej masy. W celu otrzymania jednorodnej mieszaniny masę najlepiej odstawić na kilka godzin, aby pozbyć się pęcherzyków powietrza.

Przygotować 200 ml wodnego roztworu chlorku wapnia w krystalizatorze, w którym należy umieścić też mieszadło magnetyczne, a krystalizator ustawić na mieszadle magnetycznym lub mieszać mechanicznie bagietką szklaną.

Przygotowanie masy alginianowej do formowania kapsulek. Część masy alginianowej przenieść delikatnie do drugiej zlewki i dodać kilka kropli zapachowego olejku i kilka kropli barwnika np. spożywczego. Mieszając składniki należy robić to bardzo powoli, aby nie powstały pęcherzyki powietrza, gdyż one także uniemożliwiają prawidłowe wytworzenie kapsulek. Tak przygotowaną mieszaninę należy napełnić plastikową strzykawką, umieścić na statywie 2 cm nad wcześniej przygotowanym krystalizatorem z roztworem chlorku wapnia i mieszadłem magnetycznym (umieszczonym na mieszadle magnetycznym) i wkraplać. Tempo wkrapłania powinno być takie, aby formowały się kształtne kuleczki. Po kilku minutach powstałe kolorowe kulki można odsączyć i wypłukać w zlewce z wodą destylowaną.

Kapsułki zawierające sok malinowy, olejek do ciast czy barwnik spożywczy można spożywać, natomiast niejadalne są kapsułki z dodatkiem olejków zapachowych.

Doświadczenie 11. Analiza „cukrów ogółem” w karmelkach twardych metodą Bertranda

W doświadczeniu zostanie oznaczona zawartość ‘cukrów ogółem’ w karmelkach twardych metodą Bertranda. Procedura jest wieloetapowa.

Odczynniki:

- 4 g karmelki 2-4 szt.
- woda destylowana
- 1% roztwór fenoloftaleiny w etanolu
- stężony kwas siarkowy(VI)
- 0,1 mol/dm³ roztwór wodny wodorotlenku sodu
- 10% roztwór wodny wodorotlenku sodu
- oranż metylowy

Sprzęt:

- moździerz
- kolba stożkowa o poj. 250 ml 1 szt.,
- kolba miarowa o poj. 250 ml 1 szt.,
- pipeta o poj. 5 ml 2 szt.,
- cylinder miarowy o poj. 50 ml 1 szt.,
- cylinder miarowy o poj. 25 ml 1 szt.,
- lejek 1 szt.,
- bagietka 1 szt.,
- termometr 1 szt.,
- łaźnia wodna 1 szt.

2-4 sztuki karmelków rozetrzeć w suchym moździerzu, a następnie odważyć na wadze technicznej około 4 g rozartych cukierków z dokładnością $\pm 0,01$ g. Umieścić je w zlewce o poj. 250 ml i dodać 100 ml wody destylowanej. Następnie roztwór zobojętnić 0,1 mol/dm³ wodnym roztworem wodorotlenku sodu wobec fenoloftaleiny aż do utrzymania blad różowego zabarwienia i przelać ilościowo do kolby miarowej o poj. 250 ml dopełniając wodą do kreski (menisk górny).

Przeprowadzenie hydrolizy (inwersji) badanego produktu. Przygotować łaźnię wodną o temperaturze wody 80°C. Do kolby stożkowej o poj. 250 ml wprowadzić 50 ml roztworu podstawowego karmelków, a następnie pipetą 5 ml stężonego kwasu siarkowego(VI) (ostrożnie) i starannie wymieszać. Kolbę wstawić do łaźni wodnej o temp. 80°C, doprowadzić w ciągu 2-3 minut temperaturę roztworu w kolbie do temp. 68-71°C i utrzymywać ją w tej temperaturze przez kolejne 5 min. Następnie kolbę schłodzić w łaźni wodnej, po czym roztwór zobojętnić 10% roztworem NaOH wobec oranżu metylowego. Zawartość kolby stożkowej przenieść ilościowo do kolby miarowej o poj. 250 ml i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zobojętnienie należy przeprowadzić starannie, gdyż zmiana ilości kwasu siarkowego może spowodować niecałkowity rozkład polisacharydów i oligosacharydów (głównie sacharozy) do glukozy i fruktozy. Z kolei wydłużenie czasu reakcji lub podniesienie temperatury może spowodować rozkład produktów hydrolizy. Do oznaczenia zawartości „sacharydów ogółem” metodą Bertranda należy pobrać 5 ml roztworu po inwersji i 15 ml wody.

Oznaczenie zawartości „cukrów ogółem” w karmelkach twardych metodą Bertranda [7]

Zasada metody. Oznaczenie cukrów ogółem przeprowadza się metodą pośrednią na podstawie objętości manganianu(VII) potasu zużytego na miareczkowanie jonów Fe^{2+} , odpowiadających ilości miedzi zredukowanej

przez sacharydy redukujące zawarte w badanym roztworze. Badany roztwór cukrów musi być wcześniej poddany hydrolizie kwasowej.

Odczynniki:

- 0,005 mol dm⁻³ wodny roztwór manganianu(VII) potasu,
- **roztwór Bertranda I:** 40 g siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄·5H₂O)
- **roztwór Bertranda II:** 200 g winianu sodu i potasu (NaKC₄H₄O₆·4H₂O) i 150 g NaOH w 250 ml wody destylowanej;
- **roztwór Bertranda III:** 50 g bezwodnego siarczanu(VI) żelaza(III) (Fe₂(SO₄)₃)

Sprzęt:

- czasza grzejna 1 szt.
- kolba stożkowa o poj. 250 ml 1 szt.
- kolba miarowa o poj. 1000 ml 1 szt.
- lejek ze spięciem szklanym 3G4 1 szt.
- papierki lakmusowe 1 opak.
- pipeta poj. 5 ml 1 szt.
- pipeta poj. 20 ml 3 szt.
- cylinder miarowy o poj. 25 ml 1 szt.

Roztwór Bertranda I: 40 g siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄·5H₂O) rozpuścić w wodzie destylowanej i dopełnić do objętości 1000 ml wodą destylowaną.

Roztwór Bertranda II: 200 g winianu sodu i potasu (NaKC₄H₄O₆·4H₂O) rozpuścić w ok. 500 ml wody destylowanej w kolbie miarowej poj. 1000 ml, dodać 150 g NaOH wcześniej rozpuszczonego w 250 ml wody destylowanej.

Roztwór Bertranda III: 50 g bezwodnego siarczanu(VI) żelaza(III) (Fe₂(SO₄)₃) rozpuścić w 500 ml gorącej wody destylowanej, po wymieszaniu uzupełnić wodą destylowaną do kreski i po ochłodzeniu ostrożnie dodać 200 ml stężonego kwasu siarkowego(VI) ($d = 1,84$ g/ml); całość uzupełnić wodą destylowaną do objętości 1000 ml. Należy sprawdzić, czy roztwór nie redukuje roztworu manganianu(VII) potasu, jeśli tak – dodać taką ilość roztworu KMnO₄, aby uzyskać lekko różowe zabarwienie, które samo zniknie.

Wykonanie oznaczenia. Do kolby stożkowej o poj. 250 ml wprowadzić 20 ml badanego roztworu (tj. 5 ml roztworu po inwersji i 15 ml wody destylowanej), a następnie pipetami 20 ml roztworu Bertranda I i 20 ml roztworu Bertranda II. Zawartość kolby starannie wymieszać, po czym kolbę umieścić na czaszy grzejnej. Doprowadzić roztwór do wrzenia i utrzymać w tej temperaturze przez 3 minuty, a następnie odstawić do ostygnięcia. Kolbę postawić w położeniu ukośnym, tak aby wytrącony osad tlenu miedzi(I) cały czas był przykryty roztworem. Ciecz nad osadu powinna mieć wyraźnie niebieskie zabarwienie, świadczące o nadmiarze częściowo zredukowanej soli miedziowej. Gdyby, np. w czasie ogrzewania roztwór zmienił barwę na brudnozieloną, świadczyłoby to, że ilość sacharydu w próbce przekracza możliwości redukcyjne odczynników Bertranda I i II; wówczas roztwór badany należy rozcieńczyć i oznaczenie powtórzyć. Płyn nad osadu – ostrożnie

po bagietce – dekantować na lejek ze spięciem szklanym tak, aby nie dopuścić do odsłonięcia powierzchni osadu Cu₂O, zarówno w kolbie, jak i na lejku. W tym celu nad osadem należy utrzymywać stale warstwę roztworu. Następnie osad z kolby przenieść ilościowo za pomocą gorącej wody na lejek, a następnie opłukać ścianki kolby gorącą wodą i przenieść roztwór na lejek (czynność powtórzyć kilkakrotnie). Osad na lejku przemywać tak długo gorącą wodą, aż zniknie niebieskie zabarwienie przesączu. Sączenie i przemywanie należy wykonywać możliwie szybko, aby nie nastąpiło utlenienie części osadu.

Lijek ze spięciem szklanym z osadem tlenu miedzi(I) przenieść i umieścić w czystej kolbie. Osad rozpuścić w 20 ml roztworu Bertranda III i przesączyć do kolby. Należy przy tym uważać, aby cały osad będący na lejku został całkowicie rozpuszczony. Zazwyczaj stosuje się kilka (2-3) mniejszych porcji odczynnika Bertranda III. Jeżeli osad nie ulegnie całkowitemu rozpuszczeniu, należy dodać niewielką porcję roztworu Bertranda III. Na koniec sączone przemyć kilkakrotnie gorącą wodą do zaniku odczynu kwaśnego.

Przesącz w kolbie miareczkować 0,005 mol dm⁻³ roztworem manganianu(VII) potasu do wystąpienia jasnoróżowego zabarwienia utrzymującego się przez 30 sekund. Zmiana barwy z zielonkawej na różową następuje bardzo wyraźnie od jednej kropli roztworu manganianu(VII) potasu dodanego w nadmiarze.

Opracowanie wyników

Obliczyć miano miedziowe roztworu KMnO₄ ($T_{\text{KMnO}_4/\text{Cu}}$)

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Cu}} = 5 \cdot C_m \cdot M_{\text{Cu}} [\text{mg Cu} \cdot \text{mL KMnO}_4]$$

gdzie: C_m – stężenie molowe roztworu KMnO₄ [mol·dm⁻³], M_{Cu} – masa molowa miedzi (63,57 g·mol⁻¹).

Obliczyć liczbę mg miedzi odpowiadającą zużytej do miareczkowania objętości KMnO₄ i przeliczyć ją na ilość sacharydu inwertowanego zawartego w 20 mL próbki pobranej do oznaczenia (por. dane w Tabeli 41 na s. 270 w poz. lit. [7]). Obliczyć procentową zawartość „cukrów ogółem” w karmelkach twardych, uwzględniając zastosowane rozcieńczenia, wynik zaokrąglić do pierwszego miejsca po przecinku.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. A. Mickiewicza

Literatura:

- [1] Z. Matysikowa, R. Piosik, Z. Warnke, Doświadczenia chemiczne dla szkół średnich. wyd. 2. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1984.
- [2] S. Sękowski, Efektowna chemia. wyd. 2. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
- [3] M. Małecka (red.), Wybrane metody analizy żywności, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2003.
- [4] J. Samaszko-Fiertek, M. Kuźma, B. Dmochowska, R. Ślusarz, J. Madaj, Metody określania struktury polisacharydów. Wiadomości Chemiczne, 2016, 70, 5-6, 299-318.
- [5] A. Burewicz, P. Jagodziński, Doświadczenia chemiczne dla szkół średnich. cz.2. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1998.
- [6] J. Kurek, A. Przybył, M. Chrzanowska, Chemia produktów naturalnych (2016) – wybór ćwiczeń - skrypt do przedmiotu (wydanie II, poszerzone, ISBN 978-83-62783-07-6, dostępny w Wielkopolskiej Bibliotece Cyfrowej WBC identyfikator publikacji: oai:www.wbc.poznan.pl:171524.
- [7] J. Kumirska, M. Gołębiowski, M. Paszkiewicz, A. Bychowska, Skrypt z ochrony środowiska. Analiza żywności ćw.5. Oznaczanie zawartości „cukrów ogółem” w karmelkach metodą Bertranda. Gdańsk 2008. ISBN 978-83-7326-711-4.
- [8] Red. W. Seńczyk, Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1994.
- [9] Słownik Języka Polskiego. 12. Mikrobiologiczna produkcja leków. 12.4. Streptomycyna. s. 368.

Ciała stałe i ciecze a stała równowagi

Pospolitym przypadkiem, wokół którego skupia się edukacja chemiczna, zarówno szkolna jak i akademicka, są reakcje odwracalne w układzie gaz-ciało stałe. Często zresztą czytamy, że w wyrażeniu na stałą równowagi uwzględniamy gazy i ciecze, ale nie uwzględniamy ciał stałych. Nic bardziej błędnego!

Damian Mickiewicz

Albo co począć w przypadku takiej „zagwozдки”: „Czy jeśli w reakcji biorą udział ciecze i gazy, to które należy wpisać do wyrażenia na stałą równowagi?”. Co byśmy odpowiedzieli? Edukacja, jak zwykle, kuleje i nie wyjaśnia dość prostych przypadków, które to właśnie powinna wyjaśniać. Bo od tego jest, ale wiemy, jak wygląda praktyka...

W praktyce, zamiast budować bazę, serwuje się uczniom czy studentom nieistniejące „regułki”, które trudno wypełnić. W praktyce ciągle spotykam stwierdzenie, że katalizator homogeniczny występuje w tym samym stanie skupienia co substraty, a heterogeniczny występuje w innym stanie skupienia niż substraty, co jest bzdurą – należałoby zapytać tego, kto powtarza tę „regułkę”, co to znaczy homogeniczny i heterogeniczny. Ale wróćmy do równowagi chemicznej.

W poprzednich latach napisałem artykuł o stałej równowagi w układach niejednorodnych. Do tego artykułu mogę zresztą odesłać (<https://biomist.pl/chemia/stala-rownowagi-w-ukladach-niejednorodnych/8593>). Ale jest rzeczą normalną, że dociekliwi ludzie zadają pytania i zresztą bardzo dobrze. Chcąc odpowiedzieć na ich „zagwozдки” i wątpliwości, napisałem jeszcze jeden artykuł, który traktuje o tym samym, ale opowiedzianym w inny sposób i zawiera elementy nieporuszone wcześniej.

„Ciała stałe nie uwzględniamy...”

Bardzo tradycyjne jest w edukacji szkolnej rozpatrywanie przypadku reakcji w fazie gazowej, ale w układzie niejednorodnym: gdy jeden substrat jest ciałem stałym, a drugi jest w lotnym stanie skupienia. I tak to się jakoś ludziom utrwała, że to ciało stałe chodzi im po głowie. „Ciała stałe nie uwzględniamy w stałej równowagi”. No poniekąd prawda, co wyjaśniam we wcześniejszym artykule. Bo są tak naprawdę uwzględnione, tyle że anonimowo.

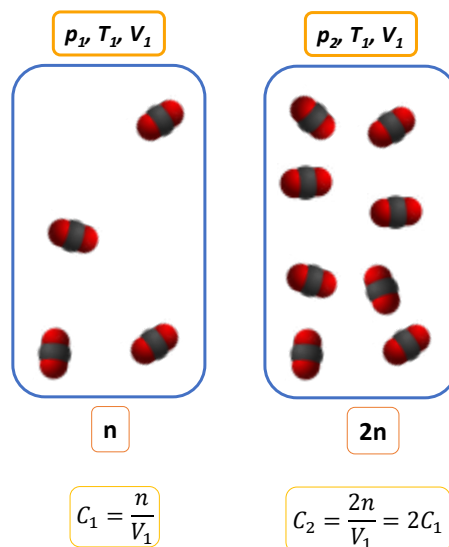
Gdybyśmy rozpatrzyli odwracalną reakcję rozkładu CaCO_3 :



to stałą równowagi można tak zapisać:

$$K' = \frac{[\text{CO}_2(\text{g})][\text{CaO}(\text{s})]}{[\text{CaCO}_3(\text{s})]}$$

Jeśli CO_2 przechowywać w pojemniku o stałej objętości, czyli o sztywnych (nierozciągliwych) ściankach, to stężenie gazowego CO_2 możemy zmieniać wprowadzając większą masę CO_2 do naczynia. Albo zmniejszać odpompowując go trochę z naczynia. CO_2 zajmuje całą dostępną przestrzeń naczynia.



Ale co w przypadku CaCO_3 albo CaO ? W warunkach prowadzenia procesu są ciałami stałymi. Wrzucimy wapienny kamień (czyli CaCO_3) do pudełka z pokrywką i zamknijmy – czy CaCO_3 wypełni całe naczynie? Nie. Spadnie na dno pudełka. Jeśli wrzucimy kamień o masie 100 g (1 mol CaCO_3) a pudełko ma 2 dm^3 pojemności, to nie możemy powiedzieć, że stężenie CaCO_3 wynosi $0,5 \text{ mol/dm}^3$, bo:

$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{1}{2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

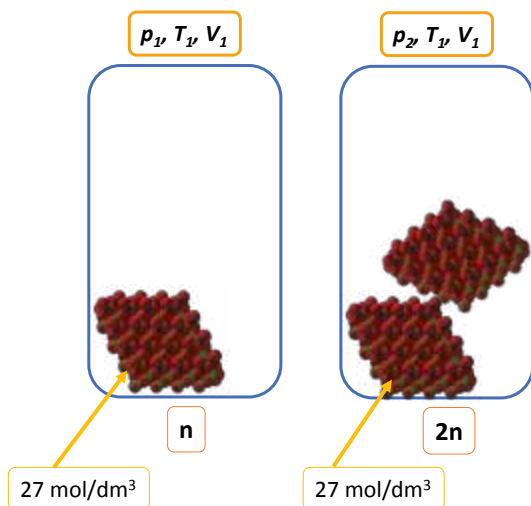
Bo czym jest stężenie molowe? Liczbą moli przypadającą na jednostkę objętości, tradycyjnie jest nią 1 liter (1 dm^3).

Celowo napisałem litr, bo spotykam nie takie rzadkie przypadki, iż ludzie kończący swoją licealną przygodę z profilem biologiczno-chemicznym nie wiedzą, że litr i dm^3 to jest to samo... Tak więc edukacja szwankuje na wielu obszarach. Mol na decymetr sześcienny (mol/dm^3) to inaczej mol na litr (mol/L) i zwłaszcza w literaturze akademickiej zamiast mol/dm^3 spotyka się zapis mol/L . Ale mniejsza o to. CaCO_3 nie rozproszył się po całym naczyniu. Spadł na dno. 100 g kalcytu ma objętość ok. 37 cm^3 . Stężenie CaCO_3 możemy rozpatrywać tylko w kamieniu i wynosi ono:

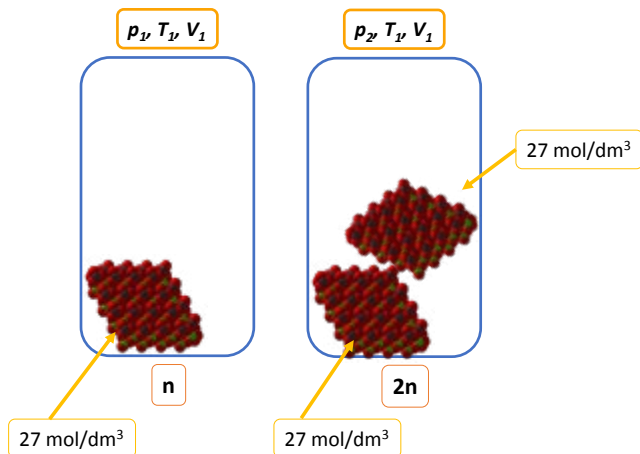
$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{1}{0,037} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] = 27 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Jeśli wrzucimy drugi kamień o masie 100 g, to stężenie CaCO_3 nie ulegnie zmianie. Będzie 200 g (2 mole) CaCO_3 , które zajmą objętość 74 cm^3 , czyli:

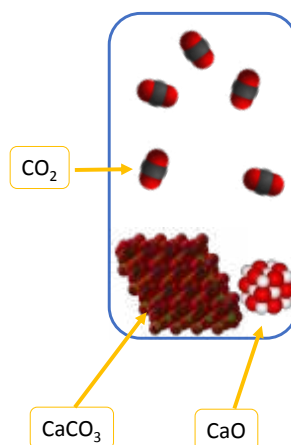
$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{2}{0,074} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right] = 27 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$



Stężenie ciała stałego w nim samym jest niezmiennie, bo drobin w nim są w całej objętości tak samo poukładane. Nie możemy zmienić stężenia CaCO_3 w układzie przez dorzucanie kolejnych kamieni do pudełka, bo nie rozproszą się one w całej objętości – wzrośnie masa, ale nie stężenie.



Analogicznie w przypadku CaO . A w przypadku CO_2 ? Ten, ze względu na to, że jako gaz zajmuje całą objętość naczynia, to kolejne porcje wprowadzone do naczynia spowodują nie tylko wzrost jego masy, ale i stężenia... Stężenie to przecież nic innego jak zagęszczenie drobin. Nasz układ równowagowy prezentuje się tak:



W wyrażeniu na stałą równowagi mamy więc dwa wyraży stałe – stężenia CaCO_3 i CaO – bo nie zależą one od ilości.

$$K' = \frac{[\text{CO}_2(\text{g})][\text{CaO}(\text{s})]}{[\text{CaCO}_3(\text{s})]}$$

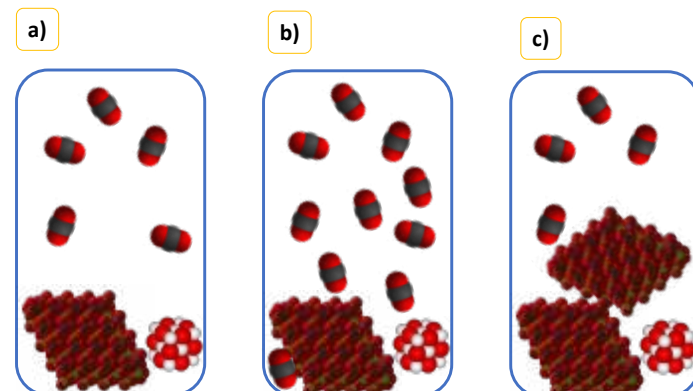
Wyrazy stałe możemy rozdzielić stronami od zmiennych:

$$K' \frac{[\text{CaCO}_3(\text{s})]}{[\text{CaO}(\text{s})]} = [\text{CO}_2(\text{g})]$$

Ze względu na to, że po lewej stronie mamy wyrażenia stałe, to cała lewa strona ma wartość stałą i możemy ją zastąpić jednym symbolem K :

$$K = [\text{CO}_2(\text{g})]$$

W tym przypadku równowagę procesu opisuje tylko stężenie CO_2 . A tak zachowa się układ, gdy zwiększymy w nim dwukrotnie masę CO_2 (rys. b), CaCO_3 (rys. c).



Jednak układy niejednorodne to nie tylko reakcja typu gaz z ciałem stałym, ale także reakcje pomiędzy cieczą a gazem, cieczą a ciałem stałym czy pomiędzy dwoma cieczami niemieszącymi się ze sobą.

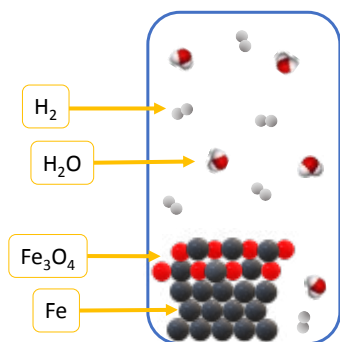
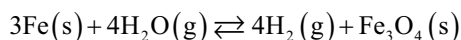
Odpowiedź na to pytanie jest trochę bardziej skomplikowana niż w przypadku układu gaz - ciało stałe, który tutaj jest najprostszym przypadkiem. Ale gdy pojawiają się substancje ciekłe, to sytuacja się komplikuje, bo możemy to dodatkowo podzielić na różne przypadki.

Przede wszystkim trzeba wziąć pod uwagę, czy w tej cieczy dobrze rozpuszczają się pozostałe składniki układu. Gdyż co innego, gdy produkt i substrat są ciekłe, ale praktycznie nie mieszają się ze sobą, a co innego, gdy się wzajemnie mieszają. Albo czy gazowy substrat się w cieczy rozpuszcza, czy też nie?

Na początek rozpatrzmy sobie równowagę reakcji żelaza z parą wodną.



W szkolnej praktyce rozpatrujemy sytuację, w której stałe żelazo reaguje z parą wodną i tworzy się gazowy wodór i kolejne ciało stałe, czyli tlenek żelaza(II) diżelaza(III). I rzeczywiście, gdyby tę reakcję przeprowadzać np. w temperaturze 800°C, to żelazo i jego tlenek są ciałami stałymi. A zatem równanie reakcji zapiszemy w tym przypadku tak:



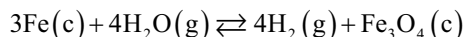
Możemy w reaktorze zmieniać stężenie pary wodnej, wodoru, ale nie Fe i nie Fe₃O₄... A wyrażenie na stężeniową stałą równowagi zapiszemy tak:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{H}_2\text{O(g)}]^4}$$

I wszystko staje się proste: dwa ciała stałe, dwie substancje w gazowym stanie skupienia - typowy przypadek szkolny, czy ewentualnie na studiach.

No dobrze, zaczęliśmy od 800°C, ale co się stanie, jak zaczniemy badać wpływ temperatury na równowagę tego procesu i podniesimy temperaturę o 1000°C? To znaczy, że ogrzejemy nasz reaktor z 800°C do 1800°C. W tak wysokiej temperaturze zarówno żelazo, jak i jego tlenek są cieczami: w reaktorze mamy więc ciekłe (stopione) żelazo

i ciekły (stopiony) Fe₃O₄. A to znaczy, że powyższe równanie reakcji zmodyfikujemy do postaci:



Układ nadal jest niejednorodny, ale zamiast ciał z ciałych mamy teraz dwie cieczce, tzn. dwa gazy i dwie cieczce. Mamy tutaj układ dwóch nie mieszających się cieczy, ale gdyby obniżyć temperaturę z 1800°C do 800°C, to znowu byśmy wrócili do naszego punktu wejścia, bo mielibyśmy dwa ciała stałe i dwa gazy.

No dobrze, rozpatrzmy teraz, jak to się ma do powtarzanej na szkolnych korytarzach „regułki”, że w stałej równowagi uwzględniamy gazy i cieczce. Czy więc wyrażenie na stałą równowagi zapiszemy tak:

$$K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(c)}][\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{Fe(c)}]^3[\text{H}_2\text{O(g)}]^4}$$

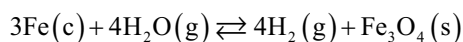
Zastanówmy się, co się stanie, gdyby w tym układzie zwiększyć masę ciekłego żelaza. Czy wpłynie to na jego stężenie w układzie? Czy po prostu poleci na dno, jak rtęć wlewna do probówki? Raczej ta druga opcja. Tak samo, gdy zwiększymy masę Fe₃O₄... Nie zmienimy stężenia tych substancji w układzie. A zatem uwzględniając, że stężenie żelaza w żelazie i tlenku w tlenku jest stałe, otrzymujemy to samo wyrażenie na stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{(g)}]^4}{[\text{H}_2\text{O(g)}]^4}$$

Zwróćmy uwagę, że nie ma znaczenia, który z tych 2 przypadków rozpatrujemy. W obu przypadkach możemy zmienić stężenie wodoru albo pary wodnej. Ale nie możemy zmienić stężenia żelaza czy jego tlenku – i nie ma znaczenia, czy Fe i Fe₃O₄ są ciałami stałymi, czy cieczami. Ważne, że stanowią osobne fazy i nie można zmienić ich stężenia w tych fazach. Nie uwzględniamy stężenia Fe i Fe₃O₄ nawet wtedy, gdy są cieczami. **Bo nie o to chodzi czy są cieczami, czy ciałami stałymi, tylko o to, czy układ reakcyjny jest jednorodny.** Czyli o to, czy wszystkie składniki są zmieszane ze sobą, czy też stanowią osobne fazy w warunkach prowadzenia procesu. W naszym przypadku mamy układ heterogeniczny, czyli niejednorodny albo inaczej wielofazowy. Przeciwnieństwem byłby układ homogeniczny (jednorodny), czyli jednofazowy – wtedy wszystkie składniki byłyby ze sobą wymieszane, a ich stężenie można by zmieniać.

Trzecia możliwość

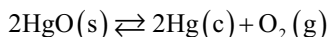
Możemy rozpatrzeć jeszcze trzecią możliwość – przeprowadzenie tej reakcji w temperaturze pomiędzy 1538 a 1598°C. Gdyby reaktor ogrzać z 800 do 1550°C, to żelazo ulegnie stopieniu, ale jego tlenek jeszcze będzie ciałem stałym.



Czy to coś zmienia? Nie. Nadal mamy:

$$K = \frac{[\text{H}_2(\text{g})]^4}{[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]^4}$$

Bo nie chodzi o stan skupienia, tylko o liczbę faz, czyli jednorodność lub niejednorodność układu. Analogiczną sytuację mamy w przypadku rozkładu tlenku rtęci(II).



W tym konkretnym przypadku wyrażenie na stałą równowagi przyjmie postać:

$$K = [\text{O}_2(\text{g})]$$

Mam na myśli ten konkretny przypadek, gdy rtęć występuje w ciekłym stanie skupienia, czyli przeprowadzenie tej reakcji w takich warunkach, w których rtęć jest cieczą. Wtedy rtęć się skrapla i kropelki rtęci pojawiają się np. na ściankach naczynia. Ale czy trzeba akurat się do tego ograniczać? Niekoniecznie, gdyż można przeprowadzić tę reakcję w takich warunkach, w których rtęć będzie wyłącznie w stanie pary w układzie. A wtedy lekko zmodyfikujemy nasze równanie reakcji oraz... wyrażenie na stałą równowagi.



$$K = [\text{Hg}(\text{g})]^2 [\text{O}_2(\text{g})]$$

Właśnie w tym przypadku pary rtęci zostały już uwzględnione w wyrażeniu na stałą równowagi. A wynika to stąd, że teraz ich stężenie to jest parametr zmienny – możemy zmieniać stężenie par rtęci. I co w tej konkretnej sytuacji? Równowaga tej reakcji jest uzależniona od ilości rtęci w układzie. Ale to tylko dlatego, że ich stężenie jest teraz parametrem, który można zmieniać zmieniając jej masę. **Dla osób zainteresowanych jeszcze kilka informacji na samym końcu o tym i jemu podobnych przypadkach.**

No dobrze, a jak to ma się do tego, co jest często powtarzane w szkołach, że w stałej równowagi uwzględniamy gazy i ciecze? Cały czas dążę do tego, by pokazać, że gdzieś zatracono sens. Że powtarzane są rzeczy niemające właściwie sensu.

Jeśli w temperaturze pokojowej badać równowagę reakcji pomiędzy etanolem a kwasem octowym, to rzeczywiście obydwa substraty są ciekłe. Ale nie chodzi o to, że są ciekłe, tylko o to, że mieszają się ze sobą: tworzą układ jednorodny, czyli roztwór. A jeśli tworzą roztwór, to można zmieniać stężenia poszczególnych składników zmieniając stosunek, w którym są zmieszane. To znaczy inne będzie stężenie etanolu w mieszaninie reakcyjnej, gdy zmieszają 1 mol etanolu i 1 mol kwasu octowego, a inne, gdy zmieszają 1 mol etanolu i 2 mole kwasu octowego. Powstający octan etylu i woda tworzą z kwasem octowym i etanolem mieszaninę jednorodną, czyli roztwór. Stężenia wszystkich reagentów są więc parametrem zmiennym, wobec czego

wszystkie je uwzględniamy w wyrażeniu na stałą równowagi.

Ponadto reakcję estryfikacji możemy przeprowadzić w obojętnym rozpuszczalniku takim jak toluen. W tej sytuacji także możemy zmieniać stężenia substratów. I ponownie uwzględniamy wszystkie reagenty w wyrażeniu na stałą równowagi reakcji.

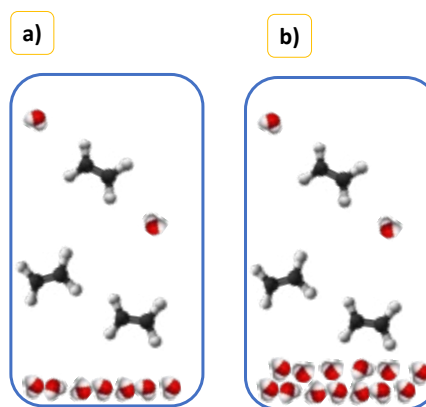
I ponownie nie chodzi o to, że reagenty są cieciami, tylko o to, że tworzą układ jednorodny, a przez to ich stężenie jest zmienne.

Jeszcze jeden przypadek

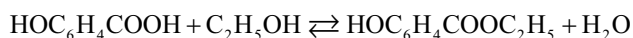
Rozpatrzmy sobie jeszcze jeden ciekawy przypadek. Założmy, że badamy równowagę reakcji hydratacji etenu w temperaturze pokojowej. Zwykle taką reakcję prowadzi się w podwyższonych temperaturach, w których wszystkie składniki są w fazie lotnej, ale w rozpatrywanym przypadku woda jest cieczą, a eten jest gazem. Eten jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, otrzymujemy więc układ dwufazowy, czyli niejednorodny.

Możemy więc sobie wyobrazić układ reakcyjny, w którym dolną część naczynia stanowi ciecz (woda z dodatkiem H_2SO_4 , który katalizuje tę reakcję), a nad fazą ciekłą znajduje się gaz (eten).

„W stałej równowagi uwzględniamy gazy i ciecze” - ale po raz kolejny przekonamy się, że zdanie to bywa bardzo zdradliwe. W naszym przypadku mamy i ciecz, i gaz, tylko problem w tym, że nie utworzyły jednorodnego układu. Dodatek cieczy nie wpływa na stężenie wody w układzie. A stężenie etenu możemy zmieniać.



Dobra, jeszcze jeden przypadek estryfikacji kwasu salicylowego z etanolem.



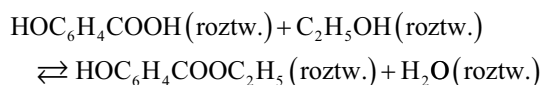
Reakcję tę prowadzi się we wrzącym rozpuszczalniku, który stanowi etanol użyty w dużym nadmiarze. Pod normalnym ciśnieniem, przy którym wykonuje się zazwyczaj tę reakcję etanol wrze w 78°C . A kwas salicylowy topi się dopiero w temperaturze powyżej 159°C . Zatem w temperaturze wrzenia etanolu jest to ciało stałe. Czy to oznacza, że wyrażenie na stałą równowagi tej estryfikacji zapiszemy tak:

$$K = \frac{[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Nie! Zapiszemy ją uwzględniając stężenie kwasu salicylowego:

$$K = \frac{[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

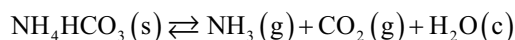
Bo nie ma znaczenia, że kwas salicylowy jest ciałem stałym. Ważne jest, w jakiej postaci występuje w układzie reakcyjnym. Kwas salicylowy dobrze rozpuszcza się w etanolu, a zatem ciała stałego w naszym układzie reakcyjnym nie będzie. Powstanie natomiast roztwór:



Skoro kwas salicylowy jest w roztworze, to jego stężenie ulega zmianom podczas reakcji, a możemy je sami zmieniać dodając kwasu salicylowego do układu. Nie dajmy się zwieść temu, że kwas salicylowy jest ciałem stałym w warunkach, w których prowadzi się reakcję. Nie możemy zapominać, że oprócz temperatury i ciśnienia mamy jeszcze w układzie etanol, czyli rozpuszczalnik dla kwasu salicylowego. Czyli jest to ten sam typ układu reakcyjnego, co w przypadku etanolu i kwasu octowego, w którym mamy „dwie ciecze”. A tak właściwie to mamy jedną ciecz: roztwór reakcyjny. I to zarówno w przypadku estryfikacji kwasu octowego z etanolem, jak i w przypadku estryfikacji kwasu salicylowego z etanolem.

Taki przypadek badania równowagi reakcji etenu z wodą w temperaturze pokojowej jest jednak jeszcze bardziej skomplikowany. Sytuacja komplikuje się, gdy w cieczy rozpuszcza się któryś substrat lub produkt. W tym przypadku powstający etanol może być absorbowany przez fazę wodną.

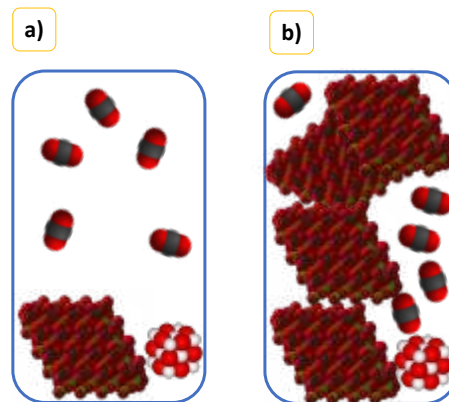
Tak samo wodorowęglan amonu łatwo rozkłada się nawet w temperaturze pokojowej.



Pozostawiony w nieszczelnie zamkniętym naczyniu wkrótce zaczyna pływać w jakiejś cieczy. To woda powstająca podczas rozkładu, która jako ciecz rozpuszcza w sobie NH_4HCO_3 , ale także pozostałe produkty rozkładu (głównie NH_3), co komplikuje sprawę. Ale na razie nie zaprzątamy sobie tym głowy.

Wszystkie dotychczasowe wyprowadzenia są słuszne pod warunkiem, że faza stała lub ciekła zajmuje nieznaczną objętość reaktora. I nawet gdy wprowadzamy większą ilość cieczy lub ciała stałego do reaktora, to jej objętość nadal pozostaje nieznaczną w stosunku do objętości reaktora. To znaczy, że objętość dostępna dla gazu praktycznie się nie zmienia. Jeśli nasz reaktor ma pojemność 10 dm^3 i wrzucimy do niego kamyk wapienny o objętości 40 cm^3 ($0,04 \text{ dm}^3$), to dla gazu przypada $9,96 \text{ dm}^3$ dostępnej przestrzeni. Gdybyśmy następnie wrzucili ko-

lejny kamyk o takiej samej objętości, to dla gazu przypada $9,92 \text{ dm}^3$ dostępnej przestrzeni. Praktycznie tyle samo (zmiana o ok. 0,4% i o tyle samo zmieni się stężenie – czyli jest praktycznie stałe). Ale gdybyśmy wprowadzili do reaktora dodatkowo 5 kg węglanu wapnia, to przestrzeń dostępna dla gazu zdecydowanie się zmniejszy – z $9,96$ do $8,10 \text{ dm}^3$. A skoro tak, to znaczy, że w reaktorze wzrośnie ciśnienie, jak pokazano na obrazkach a) i b), na których widać, że wprowadzenie dodatkowo dużej ilości CaCO_3 zdecydowanie zwiększa ciśnienie CO_2 , a więc wytrąca układ z równowagi.



A czym skutkuje wzrost ciśnienia CO_2 w układzie $\text{CaCO}_3\text{-CaO-CO}_2$? Zgodnie z regułą przekory obniżeniem ciśnienia, a zatem część CO_2 przereaguje z tlenkiem wapnia i... odtworzy CaCO_3 . Czyli choć dodatek CaCO_3 nie zmienia jego stężenia, to jednak zmienia stężenie CO_2 ... A stężenie CO_2 ma istotny wpływ na stan równowagi tej reakcji. Przy niezmiennionej temperaturze po nawrzućaniu kamieni i po powtórnym osiągnięciu stanu równowagi ciśnienie w układzie powróci do początkowej wartości. Ale cząsteczek CO_2 będzie mniej, tak jak i masa CaO będzie mniejsza.

Dodatkowy komentarz

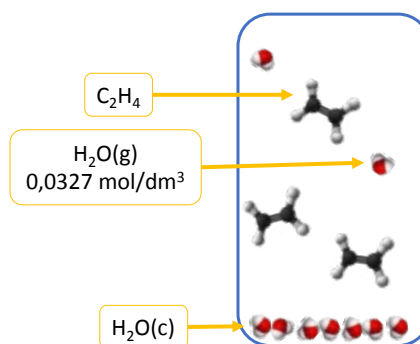
Jak wspominałem, reakcje rozkładu tlenku rtęci można przeprowadzić tak, by w tej samej temperaturze stan równowagi zależał lub nie zależał od ilości rtęci w układzie. Skąd takie dwojake zachowanie? Nie poruszyliśmy jeszcze jednej istotnej kwestii. Tego, że parę można skroplić. Podobnie jak roztwory dzielimy na nienasycone, nasycone i przesycone, tak samo pary dzielimy na nienasycone, nasycone i przesycone. W zamkniętym układzie ciecz nie paruje w nieskończoność, tylko do momentu nasycenia dostępnej przestrzeni parą. Stężenie pary osiąga więc jakąś graniczną wartość – stężenie równowagowe. W przypadku gazów miarą stężenia jest ciśnienie, bo są to wielkości proporcjonalne. A zatem nasycenie otoczenia parą możemy określać poprzez jej ciśnienie jako odpowiednik stężenia.

Równowagowe ciśnienie pary nazywamy ciśnieniem pary nasyconej lub inaczej prężnością pary nasyconej. Woda w temperaturze 100°C wytwarza parę o ciśnieniu

1013 hPa, co odpowiada stężeniu $0,0327 \text{ mol/dm}^3$. W temperaturze 100°C w pojemniku o pojemności 10 dm^3 może znajdować się więc $0,327 \text{ mol}$ pary wodnej. Jeśli w temperaturze 100°C do pojemnika z próżnią o pojemności 10 dm^3 wprowadzić $1/10$ mola wody (ciekłej), to cała woda odparuje, a stężenie wody (jako pary) osiągnie wartość $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Jeśli wprowadzić kolejną porcję $1/10$ mola wody, to ta porcja też odparuje i stężenie osiągnie wartość $0,02 \text{ mol/dm}^3$. Gdy wprowadzi się 3., identyczną porcję to otrzymamy $0,03 \text{ mol/dm}^3$, bo cała ciecz odparuje. Ale gdy wprowadzimy 4. porcję, to odparuje tylko tyle, ile potrzeba by nasycić układ i osiągnąć stężenie $0,327 \text{ mol/dm}^3$. Reszta wody pozostanie na dnie, bo przestrzeń nad cieczą wysyciła się parą wodną. Wprowadzanie kolejnych porcji cieczy nie powoduje odparowania wody. Od tego momentu stężenie wody jest stałe nie tylko w cieczy, ale także w fazie gazowej. Zwiększa się za to masa cieczy na dnie.

Zwróćmy uwagę na to, że ciecz nie mogła istnieć w naczyniu, póki stężenie pary nie osiągnęło równowagowej wartości $0,0327 \text{ mol/dm}^3$ (co odpowiada ciśnieniu 1013 hPa). W temperaturze 100°C w naczyniu o pojemności 10 dm^3 można przeprowadzić w stan pary prawie 6 g wody. Co to oznacza? Że w temperaturze 100°C można zmieniać stężenie wody w zakresie od zera do $0,327 \text{ mol/dm}^3$, albo można zmieniać ciśnienie pary wodnej pomiędzy zero a 1013 hPa. W tym zakresie stężenie wody (jako pary) może się zmieniać. Na przykład, gdybyśmy badali równowagę reakcji hydratacji etenu w fazie gazowej w temperaturze 100°C , to możemy przesuwac

stan równowagi reakcji w prawo dodając do układu wody, do momentu aż jej stężenie pary nie osiągnie granicznej wartości.



W tym momencie dalsze wprowadzanie wody nie powoduje wzrostem jej stężenia, bo spłynie ona na dno. I układ z homogenicznego stanie się heterogeniczny. A w układzie heterogenicznym dodawanie wody nie powoduje zmiany jej stężenia. Oczywiście jeśli objętość fazy ciekłej zajmuje nieznaczną część objętości reaktora, bo gdy przeholujemy z jej ilością, to zmienimy ciśnienie gazów...

Dr inż. Damian Mickiewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
www.biomist.pl

Artykuł przedrukowany z portalu www.biomist.pl
za zgodą Autora

Od redakcji: Artykuł dr. inż. Damiana Mickiewicza stanowi interesującą od strony dydaktycznej propozycję wyjaśnienia, sprawiającego spore trudności nawet studentom, pozornego nieuwzględniania w wyrażeniach na stałe równowagi substancji występujących w postaci czystych faz skondensowanych. Tym samym, nierealne na poziomie szkolnym ścisłe termodynamiczne wyprowadzenia wyrażen na stałe równowagi, oparte na pojęciu potencjału chemicznego i aktywności termodynamicznej, jednostkowej dla czystych faz skondensowanych, zastąpione zostaje prostym rozumowaniem pokazującym, dlaczego (i w jakich granicach) dodawanie tych substancji nie wpływa na skład układu reagującego. Również dla uproszczenia rozważań Autor nie odwołuje się w sposób jawny do stanów standardowych, niezbędnych do definicji aktywności termodynamicznych. Konsekwencją takiego postępowania jest posługiwanie się zwymiarowanymi stałymi równowagi. Należy jednak pamiętać, że w relacji $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ stałe K muszą być bezwymiarowe poprzez znormalizowanie stężeń (ciśnien) wszystkich form do odpowiednich wartości standardowych, z uwzględnieniem także współczynników aktywności jako miary odchylen termodynamicznych charakterystyk składników układu od zachowania idealnego. Zbieżność obu interpretacji (poza uwzględnieniem odchylen od doskonałości) następuje pod warunkiem uznania użytych przez Autora wyrażen w nawiasach kwadratowych za oznaczenia stężeń bezwymiarowych.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Substancje antyodżywcze w roślinach
- Wartościowość a stopień utlenienia – cz. 2
- „Krwawiący metal” i inne doświadczenia
- Zadania z I etapu 70. Olimpiady Chemicznej



55. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Zadania teoretyczne. Cz. II

Marek Orlik

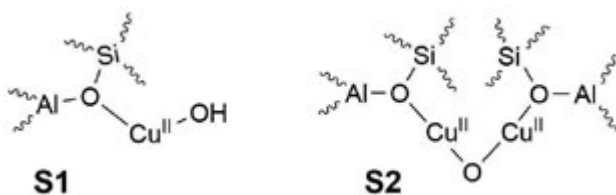
Aleksandra Misicka-Kęsik

Piotr Kwiatkowski, Piotr Guńka

Zadanie 6. Bezpośrednia konwersja metanu do metanolu

Metan jest powszechnie dostępny jako gaz ziemny, co czyni go atrakcyjnym surowcem dla przemysłu chemicznego, np. do produkcji metanolu. Kontrolowanie tego procesu jest jednak trudne, ponieważ metanol ulega utlenianiu łatwiej niż metan.

Unikanie nadmiernego utleniania odbywa się w chemicznym procesie o charakterze pętli, gdzie aktywne miejsca katalizatorów zeolitowych, w których doszło do wymiany na miedź, dostarczają tylko pojedynczego atomu tlenu potrzebnego do utlenienia do metanolu i są w tym procesie zużywane. W drugim etapie katalizator ulega regeneracji tlenem w nieobecności metanu. Poniższy schemat przedstawia dwa potencjalne katalityczne miejsca miedziowe.



Podczas reakcji Cu^{II} jest redukowany do Cu^{I} .

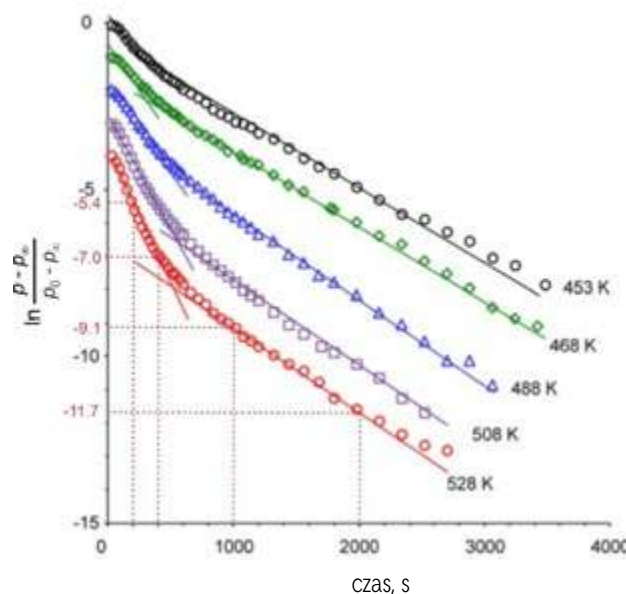
6.1 Podaj liczbę miejsc **S1** i **S2** potrzebnych do utlenienia jednej cząsteczki metanu do metanolu.

W nieobecności tlenu, powstały metanol nie desorbuje się z zeolitu. Jeśli reakcja jest przeprowadzana w naczyniu o stałej objętości i temperaturze (autoklawie), spadek ciśnienia wynika tylko ze zużycia metanu, który można uznać za gaz doskonały. W autoklawie o pojemności 1 l, zawierającym 200 mg zeolitu, wzbogaconego 4,3 mas.% miedzią, początkowe ciśnienie metanu $p_0 = 933$ Pa obniżyło się do $p_\infty = 925$ Pa po zakończeniu reakcji w 528 K.

6.2 Oblicz procentową ilość miedzi, która przereagowała.

6.3 Wykres na Rys. 1 przedstawia dane eksperymentalne. Na tej podstawie **zdecyduj** o (pseudo)rzędzie reakcji utleniania CH_4 . **Zaznacz** pole z prawidłowym stwierdzeniem:

- ☐ Reakcja jest (pseudo)zerowego rzędu.
- ☐ Reakcja jest (pseudo)pierwszego rzędu.
- ☐ Reakcja jest (pseudo)drugiego rzędu.



Rysunek 1: Półlogarytmiczny wykres znormalizowanego ciśnienia metanu p w funkcji czasu dla reakcji z zeolitem wzbogaconym miedzią, zawierającym miejsca **S1** i **S2**, prowadzonej w autoklawie w różnych temperaturach. Symbole oznaczają punkty danych eksperymentalnych. Linie ciągłe są wynikami liniowych dopasowań w odpowiednich zakresach czasowych. Linie przerywane pełnią rolę pomocniczą przy odczytywaniu wykresu.

6.4 Napisz równanie kinetyczne reakcji (pseudo) rzędu utleniania CH_4 , które jest zgodne z danymi eksperymentalnymi w danych warunkach. Zauważ, że może ono zawierać zależność od stężeń CH_4 , jak również od miejsc **S1** i **S2** oraz od stałych szybkości.

6.5 Zaznacz pola z poprawnymi stwierdzeniami:

- ☐ Reagują co najmniej dwa rodzaje miejsc z miedzią, każdy z inną stałą szybkości.
- ☐ Całkowita reakcja utleniania metanu przez zeolit wzbogacony miedzią jest szybsza w wyższej temperaturze.
- ☐ W wyższej temperaturze, większy ułamek miejsc z miedzią przereagowałby z metanem po zakończeniu reakcji.
- ☐ Jedna z reakcji staje się wolniejsza w wyższej temperaturze.

Paramagnetyczne miejsca **S1** mogą być obserwowane za pomocą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), podczas gdy miejsca diamagnetyczne **S2** nie dają sygnału w EPR. Spektroskopia EPR mierzy liczbę spinów elektronowych. Zatem liczba miejsc $\text{Cu}(\text{II})$ (**S1**) jest proporcjonalna do podwójnej całki I_2 widma EPR, tj. $\text{S1} \sim I_2$. Widma mierzono w różnych temperaturach T , a w każdej temperaturze w różnych czasach t po zainicjowaniu reakcji.

6.6 Wyprowadź równanie liniowe względem czasu, które wiąże $I_2(t)$ ze stałą szybkości utraty miejsc **S1**.

6.7 Zaznacz pola dla każdego pomiaru, który musi być skalibrowany na znaną ilość wzorca Cu(II).

- ☐ Całkowita liczba paramagnetycznych miejsc Cu(II) w próbce
- ☐ Stężenie paramagnetycznych miejsc Cu(II) w próbce
- ☐ Stała szybkości
- ☐ Typy różnych paramagnetycznych form Cu(II) w próbce

Z pomiarów EPR wiadomo, że stała szybkości reakcji z miejscami **S1** w 528 K wynosi $2,604 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

6.8 Biorąc pod uwagę **Rysunek 1** oraz **na podstawie obliczeń zdecyduj**, czy metan reaguje szybciej czy wolniej z miejscami **S2** niż z miejscami **S1**.

- ☐ Metan reaguje szybciej z **S1**.
- ☐ Obie szybkości reakcji są takie same.
- ☐ Metan reaguje szybciej z **S2**.

Metanol może być dalej przekształcany w cenne olefiny za pomocą różnych katalizatorów zeolitowych. W tym procesie obserwuje się produkt pośredni o masie molowej $86,09 \text{ g mol}^{-1}$, z wynikami analizy elementarnej (55,8 mas. % C, 7,0 %mas. H), a widmo ^1H NMR składa się z sygnałów o czterech różnych przesunięciach chemicznych (**a**: 12,2 ppm (1H, s), , szeroki, zanika po dodaniu D_2O ; **b**: 6,3 ppm (1H, d); **c**: 5.7 ppm (1H, d), **d**: 2.0 ppm (3H, s).

6.9 Narysuj wzór strukturalny produktu pośredniego i **przypisz** mu protony **a** i **d**.

Departament Energii Stanów Zjednoczonych wyznaczył 12 związków chemicznych zawierających tylko C, H i O jako "chemiczne substancje platformowe". Są to najbardziej obiecujące substancje pretendujące do takiej roli, łatwe do otrzymania z zasobów odnawialnych, o wielu docelowych związkach pochodnych, jakie można z nich przygotować.

Jednym z nich jest związek **A**, który może być dalej przetwarzany w jego pochodne lub wykorzystywany na przykład w zastosowaniach leczniczych lub w detergentach.

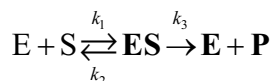
- ^1H NMR w DMSO: 7,81 ppm (**a**, s), 13,0 ppm (**b**, s, szeroki, zanika po dodaniu D_2O), oba sygnały mają tę samą wartość całki.
- ^{13}C NMR: 165,1 ppm (**1**), 150,6 ppm (**2**) 120,6 ppm (**3**).
- masa molowa: $156,03 \text{ g mol}^{-1}$. Analiza elementarna (EA): 46,15 mas.% C, 2,56 mas.% H

6.10 Podaj możliwy wzór strukturalny **A** i **przypisz** za nim wszystkie protony oraz atom węgla **1**.

Zadanie 7. Kinetyka enzymatyczna

Mechanizm Michaelisa-Menten (MM) został wprowadzony w 1913 roku w celu opisanie kinetyki katalizy

enzymatycznej. W mechanizmie tym enzym **E** katalizuje konwersję substratu **S** do produktu **P**:



Początkowa szybkość reakcji enzymatycznej przebiegającej zgodnie z mechanizmem MM jest zwykle opisywana zależnością:

$$v_0 = \frac{v_{\max} [\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M} \quad (1)$$

gdzie początkowe stężenie **E** jest znacznie niższe niż początkowe stężenie **S** ($[\text{E}]_0 \ll [\text{S}]_0$). Stała Michaelisa jest zdefiniowana jako

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

Szybkość początkową można również wyrazić jako iloczyn przepływu względnego j i $[\text{E}]_0$

$$v_0 = j[\text{E}]_0 \quad (2)$$

Uwaga: Pytania 7.1 i 7.2 mogą mieć jedną, wiele lub nie mieć żadnej poprawnej odpowiedzi.

7.1 Wybierz poprawną(-e) alternatywną(-e) formę(y) wyrażeń (1) i (2) na szybkość początkową (v_0). $[\text{ES}]_{\max}$ oznacza maksymalne stężenie kompleksu **ES**:

$$\begin{aligned} \square v_0 &= \frac{k_3[\text{E}]_0[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M} & \square v_0 &= \frac{k_3[\text{E}]}{1 + K_M/[\text{S}]_0} & \square v_0 &= j[\text{ES}]_{\max} \\ \square v_0 &= \frac{k_3[\text{E}]_0[\text{ES}]_{\max}}{[\text{S}]_0 + K_M} & \square v_0 &= \frac{k_3[\text{E}]_0}{1 + K_M/[\text{S}]_0} & \square v_0 &= \frac{j[\text{E}]_0}{K_M + [\text{S}]_0} \end{aligned}$$

7.2 Wybierz parę(-y) osi (y vs. x), co do których można sądzić, że zapewnią wykres liniowy.

$$\begin{aligned} \square v_0 \text{ vs. } 1/[\text{S}]_0 & \quad \square v_0 \text{ vs. } v_0/K_M & \square v_0 \text{ vs. } K_M/v_0 \\ \square 1/v_0 \text{ vs. } v_0/[\text{S}]_0 & \quad \square 1/v_0 \text{ vs. } v_0/K_M & \square [\text{S}]_0/v_0 \text{ vs. } [\text{S}]_0 \end{aligned}$$

Wiele enzymów katalizuje przemiany wielu substratów, a nie jednego substratu. Jednak, jeśli stężenie jednego z substratów jest znacznie wyższe niż stężenie drugiego substratu lub jest utrzymywane na stałym poziomie, kinetyka MM jest również spełniona. Tutaj przyjrzymy się *dwóm niezależnym układom enzymatycznym*, które odpowiadają kinetyce MM.

Układ enzymatyczny I

Enzym **E** przekształca substraty **A** i **B** w produkty **P_A** i **P_B**. W warunkach szybko ustalającej się poprzedzającej równowagi między wolnym enzymem a wszystkimi kompleksami enzym-substrat spełnione jest następujące równanie na v_0 :

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

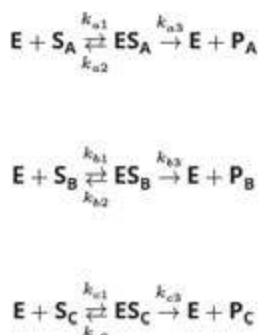
w którym k jest stałą szybkości jednej z reakcji. Taka sama stała równowagi K charakteryzuje dysocjację dowolnego substratu z odpowiedniego miejsca aktywnego E .

7.3 Pokaż, że równanie (3) przyjmuje formę MM (1), jeśli stężenie substratu **B** jest utrzymywane na stałej wartości c_0 . **Podaj** wyrażenie na $v_{\max}$ dotyczące tego przypadku.

7.4 Zaproponuj mechanizm kinetyczny dla Układu Enzymatycznego I, zgodny z równaniem (3), zawierający wszystkie formy przejściowe i produkty. **Wskaż** reakcję o stałą szybkości k .

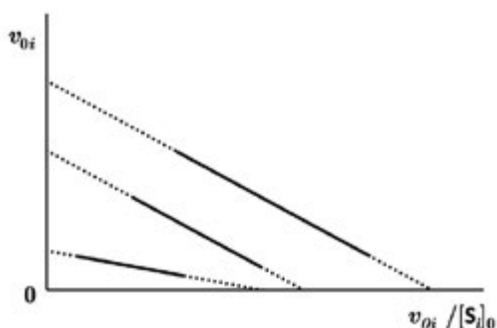
Układ enzymatyczny II

Enzym E ma pięć miejsc aktywnych, z których każde jest specyficzne dla jednego z substratów S_A , S_B lub S_C , a które są selektywnie przekształcane odpowiednio do produktów P_A , P_B lub P_C . Dla każdego substratu istnieje co najmniej jedno miejsce aktywne. Każde miejsce aktywne jest niezależne od innych.



Dla E wiadomo, że:

1. Powinowactwo do S_C jest wyższe niż do S_B .
2. Poniżej pokazany jest wykres v_{0i} vs. $v_{0i}/[S_i]_0$, znany jako wykres Eadiego-Hofstee'ego, sporządzony dla S_A , S_B , S_C , z szybkością podaną w przeliczeniu na miejsce aktywne ($v_{0,i}$), przy czym pominięto skalę i opisy.



3. Gdy E jest wysyczone przez S_A , S_B , S_C , liczba obrotów katalizatora (ang. *catalytic turnover number*, TON) dla S_C wyrażona w przeliczeniu na miejsce reakcji wynosi 10200 min^{-1} oraz $2023 P_A$, P_B , P_C łącznie cząsteczek produktów jest syntetyzowanych na sekundę. W tym samym czasie nie więcej niż $5,94 \cdot 10^6$ cząsteczek P_A i P_B jest wykrywanych jako tworzących się w ciągu godziny.
4. Dla równomolowych stężeń S_A , S_B , S_C , które są co najmniej 1000 razy mniejsze niż odpowiadające im wartości K_M , stężenia P_A , P_B , P_C stają się proporcjonalne do wydajności katalitycznej:

$$\varepsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$$

a ich stosunek wynosi, odpowiednio, 3 : 2 : 5.

5. Dwa kompleksy ES_i mają jednakowe stałe szybkości dysocjacji do E i S_i . Bariera aktywacji dla reakcji ES_C do związków wyjściowych jest o 1266 J mol^{-1} wyższa niż dla reakcji prowadzącej do produktów końcowych. Przyjmij, że współczynniki przedwykładnicze dla obu reakcji są równe, a $T = 25^\circ\text{C}$
6. Dla reakcji $E + S_i$: $k_{c1} = 1,57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ oraz $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 Wypełnij tabelę, pokazując swoje obliczenia.

	Liczba miejsc aktywnych	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1,57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$			

Wskazówki:

- Użyj informacji z punktów 1. i 2. aby znaleźć zależność między $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ i $K_{M,C}$ ($<$, $>$, $=$)
- Informacje z punktów 3. i 5. pozwalają uzupełnić pierwszą kolumnę (liczba miejsc aktywnych dla każdego substratu) i ostatni wiersz (wszystkie stałe dla substratu S_C) tabeli. Sprawdź, czy suma aktywnych miejsc jest równa 5.

Zadanie 8. Reakcja Nazarowa

Reakcja Nazarowa jest często stosowaną reakcją ketonów diwinylowych w celu otrzymania cyklopentenonów. Przebiega ona fotochemicznie lub poprzez katalizę kwasową i jest elektrocyklizacją, po której następuje przeniesienie protonu.



8.1 Narysuj orbitale molekularne π opisujące reakcję Nazarowa. **Wypełnij** je elektronami na odpowiednich poziomach energetycznych. **Zaznacz** znakiem X i) HOMO (najwyższy zajęty orbital molekularny) i ii) LUMO (najniższy niezajęty orbital molekularny). W tym ćwiczeniu

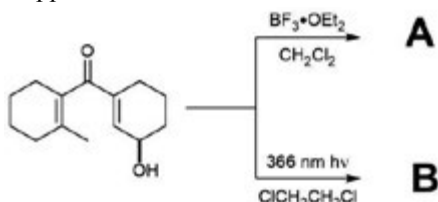
można rozważyć keton diwinylowy jako kation pentadienylowy z pięcioma orbitalami p .

		i)	ii)
ψ_5		☐	☐
ψ_4		☐	☐
ψ_3		☐	☐
ψ_2		☐	☐
ψ_1		☐	☐

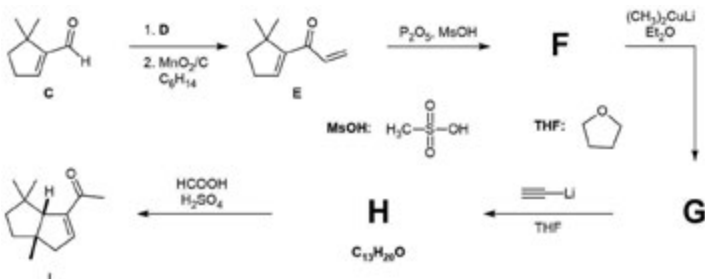
8.2 Na podstawie schematu orbitali molekularnych π wyprowadzonych w **Zadaniu 8.1**, przewidź, w jakich warunkach reakcja Nazarowa ketonu diwinylowego będzie przebiegać w sposób dysrotacyjny lub konrotacyjny. W tabeli **zaznacz** znakiem X warunki, w których reakcja jest dozwolona.

	dysrotacyjny	konrotacyjny
termiczny		
fotokemiczny		

8.3 Reakcja Nazarowa została wykorzystana jako kluczowa reakcja w syntezie farnesyny. Dla obu poniższych warunków **narysuj** jedną możliwą strukturę dla każdego z **A** i **B**, uwzględniając stereochemię. Należy zauważyć, że produkty obu reakcji charakteryzują się sygnałem przy 6,70 - 6,73 ppm w ^1H NMR.



Synteza kapnellenu (ang. *Capnellene*) rozpoczyna się od nienasyconego aldehydu **C** pokazanego poniżej. Reakcja z **D** w odpowiednich warunkach, a następnie reakcja z MnO_2 na nośniku węglowym dała diwinyloketon **E** pokazany poniżej. Ekspozycja na mieszaninę P_2O_5 i MsOH dała **F**, który został poddany sekwencji reakcji prowadzących do nienasyconego ketonu **I**.

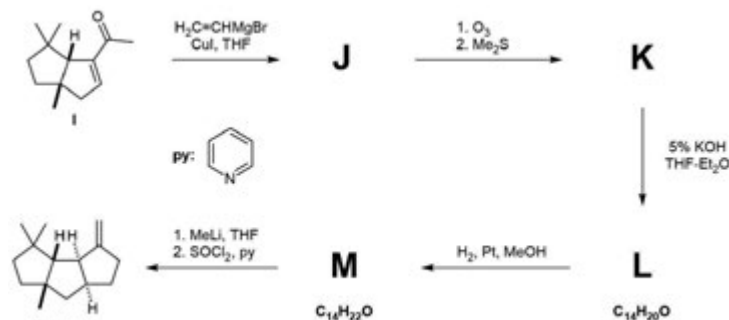


8.4 Wybierz odczynnik(i) z listy, który(e) byłby(bułyby) odpowiedni(e) jako **D**.

- ☐ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$
☐ 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$
☐ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
☐ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 Podaj struktury związków pośrednich **F**, **G** i **H**, uwzględniając ich stereochemię.

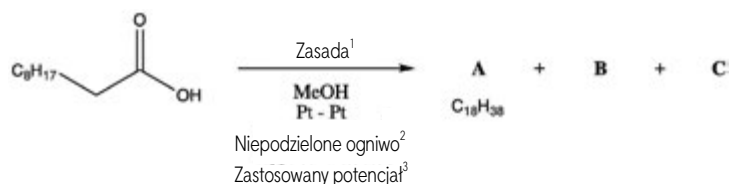
Enon **I** poddano działaniu $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ i CuI w THF, co doprowadziło do produktu pośredniego **J**, który następnie w wyniku ozonolizy przekształcono w związek **K** o widmie ^1H NMR zawierającym sygnał przy 9,61 ppm. Jego potraktowanie 5% KOH w mieszaninie THF i Et_2O wytworzyło półprodukt **L**. Uwodornienie za pomocą katalizatora Pt , w atmosferze H_2 , dało **M**, który ostatecznie przekształcono w kapnellenu.



8.6 Podaj struktury **J**, **K**, **L** i **M**, uwzględniając ich stereochemię.

Zadanie 9. Elektroliza w syntezie organicznej

Elektroliza Kolbego opisuje dekarboksylacyjną dimeryzację dwóch kwasów karboksylowych i przebiega tylko wtedy, gdy kwas jest deprotonowany. Niezbilansowane równanie reakcji jest pokazane poniżej.

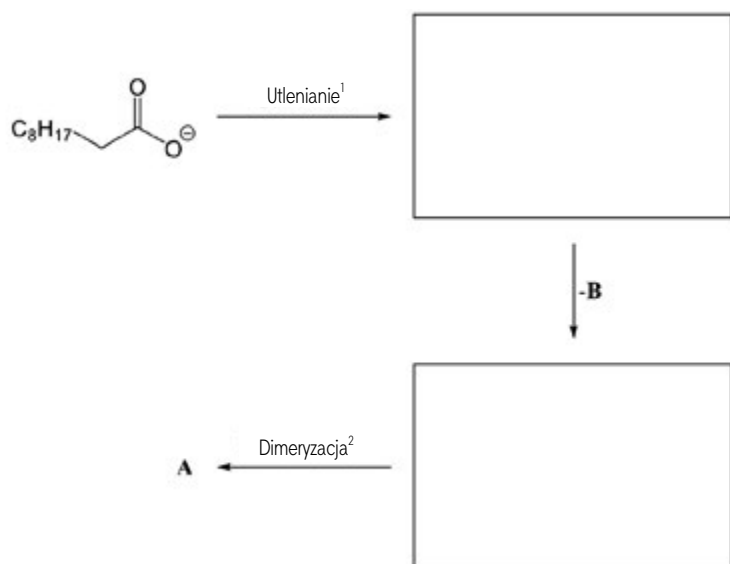


Podczas reakcji powstają dwa gazy (**B** i **C**). **B** reaguje z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, podczas gdy **C** jest wysoce łatwopalny.

9.1 Podaj wzory strukturalne **A**, **B** i **C**.

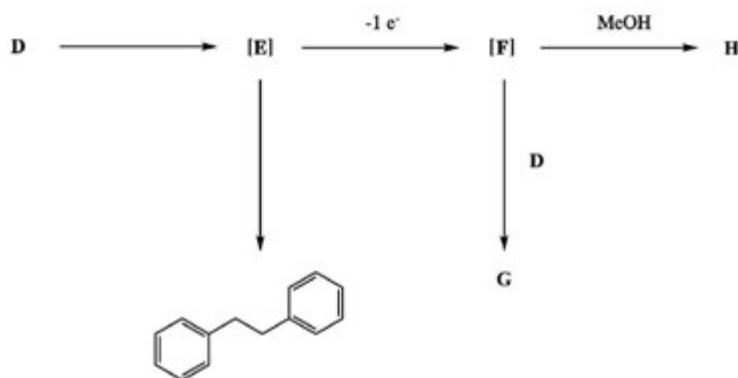
9.2 Synteza jest formalnie reakcją redoks, w której karboksylan jest utleniany, a rozpuszczalnik jest redukowany. **Zapisz** równania reakcji połówkowych utleniania i redukcji oraz pełnej reakcji redoks.

9.3 Podaj produkty pośrednie w mechanizmie oksydacyjnej (utleniającej) dekarboksylacji i podczas tworzenia produktu:



Elektroliza Kolbego jest zwykle skuteczna tylko w przypadku długołańcuchowych nasyconych kwasów karboksylowych, a nie w przypadku niektórych kwasów karboksylowych, takich jak **D**. W tym przypadku ułatwione jest utlenianie rodnikowego produktu pośredniego **E** do dodatnio naładowanej formy **F**.

Produkt pośredni **F** może reagować z nukleofilami, tworząc różne produkty uboczne, na przykład reaguje z **D**, tworząc ester **G**, oraz z MeOH, tworząc **H**.



9.4 Podaj struktury **D-H**.

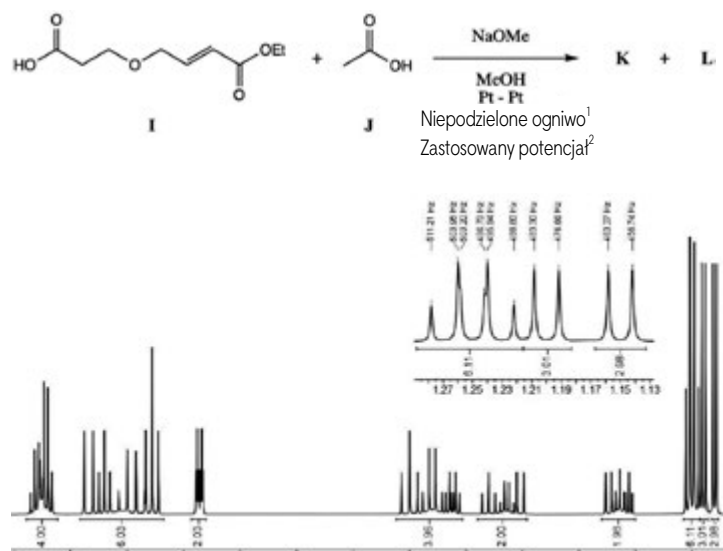
Elektroliza kwasu karboksylowego **I** w obecności nadmiaru kwasu **J** daje dwa główne produkty (według analizy ¹H NMR), które są nierozdzielne za pomocą chromatografii na żelu krzemionkowym. Ich dane spektroskopowe są prawie identyczne. W widmie ¹H NMR obie molekuly są rozróżnialne tylko na podstawie dwóch sygnałów, niewiele różniących się przesunięciami chemicznymi.

Widmo ma następującą postać (mieszanina produktów 1:1):

¹H NMR (**K** i **L**): 4,18 – 4,08 (m, 4 H), 3,95 – 3,60 (m, 6 H), 3,43 (dt, 2 H, *J* = 7,8, 2,2 Hz), 2,55 – 2,25 (m, 4 H), 2,20 – 1,95 (m, 2 H), 1,65 – 1,50 (m, 2 H)

Sygnały specyficzne dla **K**: 1,26 (t, 3 H, *J* = 7,2 Hz), 1,20 (d, 3 H, *J* = 6,6 Hz)

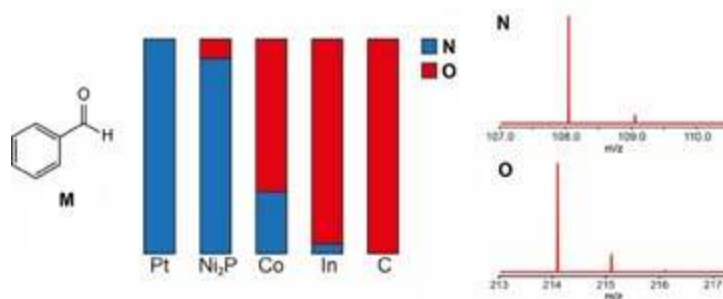
Sygnały specyficzne dla **L**: 1,24 (t, 3 H, *J* = 7,2 Hz), 1,15 (d, 3 H, *J* = 6,6 Hz)



9.5 Podaj struktury obu produktów **K** i **L**. Wskaż w jaki sposób oba produkty są ze sobą powiązane.

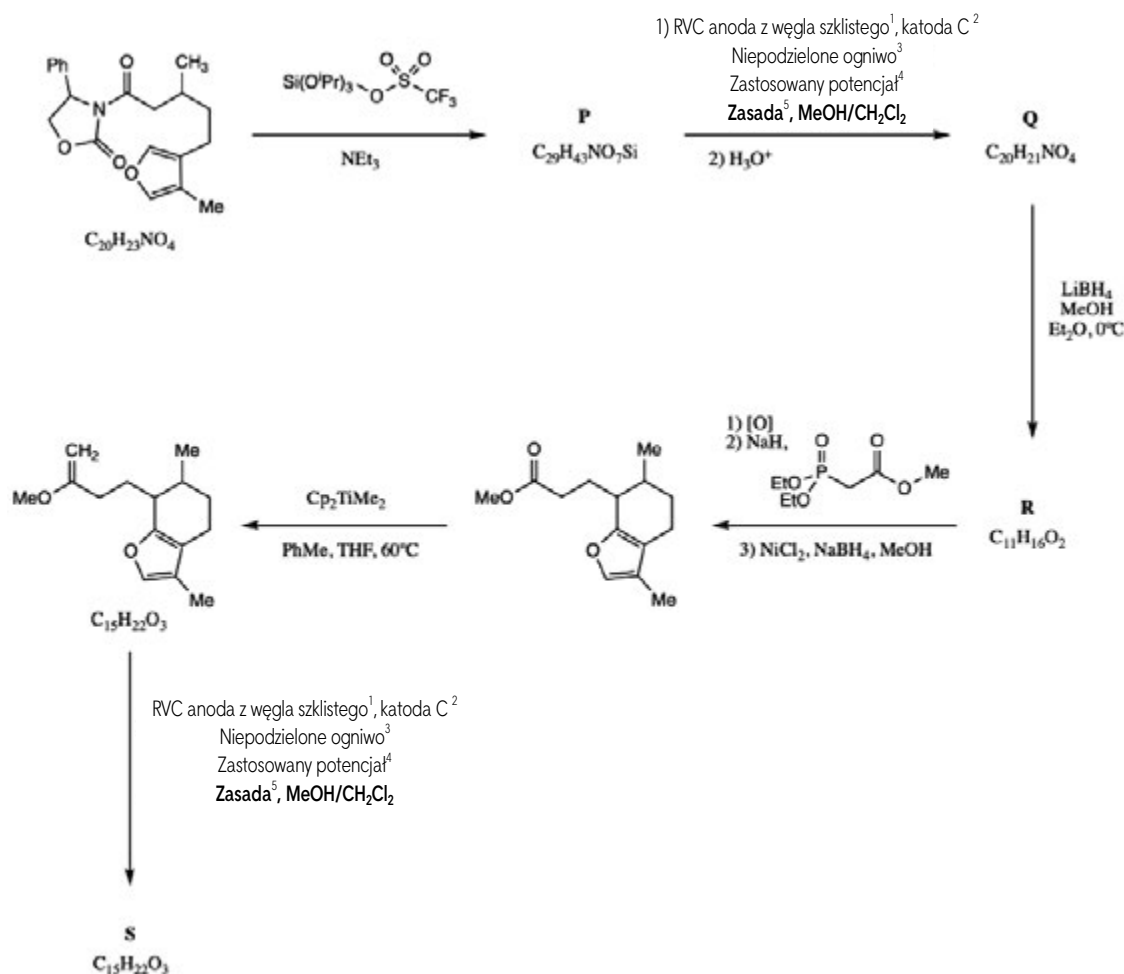
- ☐ Epimer
- ☐ Diastereomer (diastereoizomer)
- ☐ Enancjomer
- ☐ Izomer konstytucyjny

Wybór materiału elektrody może wpływać na selektywność elektrochemicznej reakcji organicznej. Elektroliza redukcyjna benzaldehydu (**M**) (16 mM w 1 M wodnym KOH, anoda Pt, przy -1,3 V vs. Ag/AgCl) prowadzi do różnych produktów w zależności od zastosowanego materiału katody. Silne wiązanie z powierzchnią sprzyja reakcjom międzycząsteczkowym. Poniższy rysunek przedstawia dystrybucję produktów dla różnych materiałów katodowych i ich widma masowe.



9.6 Podaj strukturę **N** i **O**.

Alkeny takie, jak etery enolowe, mogą być sprzęgane oksydacyjnie. Zazwyczaj obejmuje to anodowe utlenianie fragmentu alkenu w celu uzyskania kationorodnika, który może zostać przechwycony przez nukleofil.



Symbol Cp oznacza cyclopentadienyl.

9.7 Podaj wzory strukturalne związków **P**, **Q**, **R** i **S**. Wskazanie stereochemii nie jest wymagane.

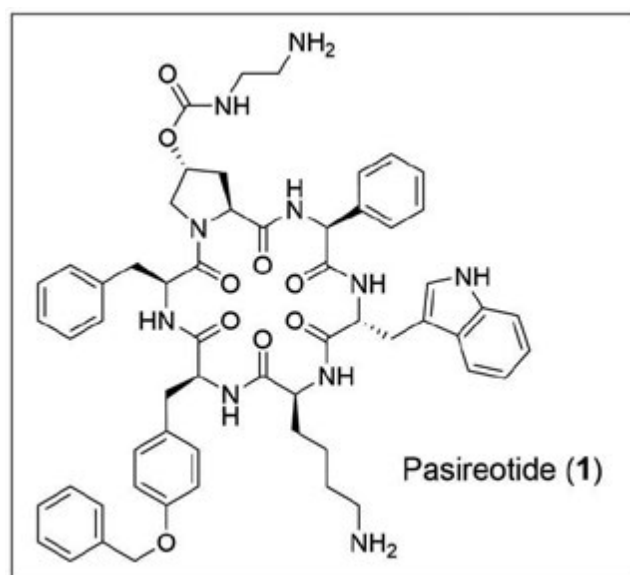
Podpowiedź: **S** jest produktem trójcyklicznym.

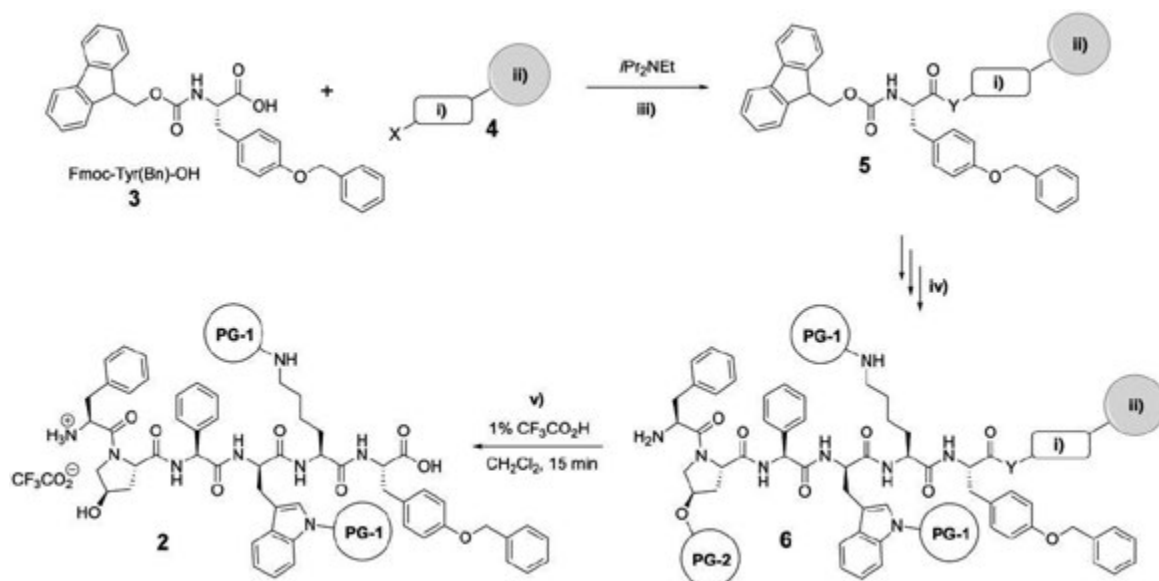
Zadanie 10. Szwajcaria – kraj farmaceutyków

Pasyreotyd (ang. *Pasireotide*) (**1**) to lek na bazie peptydów opracowany przez szwajcarską firmę farmaceutyczną Novartis w celu leczenia choroby Cushinga.

10.1 Określ liczbę centrów stereogenicznych (*n*) w Pasyreotydzie (**1**). **Oblicz** całkowitą liczbę wszystkich możliwych stereoisomerów (*t*) Pasyreotydu (**1**).

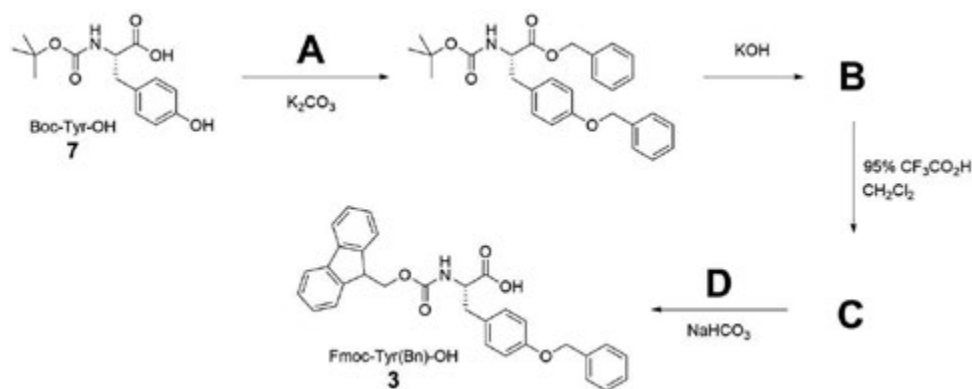
Pasyreotyd (**1**) jest cyklicznym peptydem. Produkt pośredni, na zaawansowanym etapie jego syntezy (liniowy peptyd **2**) może być otrzymany w wyniku syntezy peptydów na fazie stałej (SPPS) przy użyciu strategii Fmoc/Bu, jak pokazano na **Schemacie 1**.





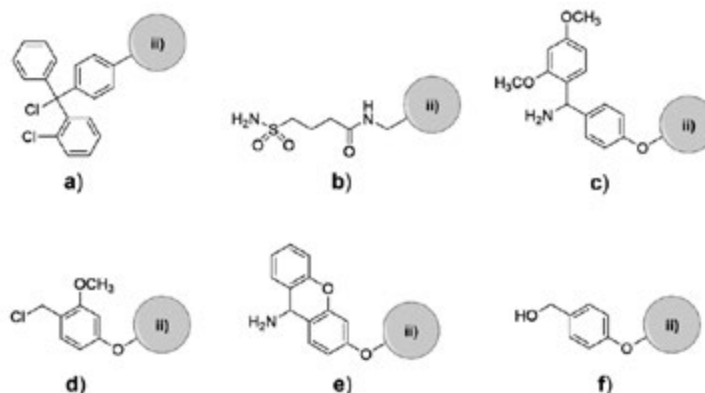
Schemat 1: Synteza SPPS peptydu **2**. i) Linker (łącznik); ii) Żywica; iii) Przyłączanie do żywicy; iv) synteza SPPS: powtórzenie 1. deprotekcja Fmoc 2. sprzężanie (przyłączenie) aminokwasu + końcowa deprotekcja Fmoc; v) Odszczerpienie peptydu od żywicy i deprotekcja **PG-2**.

Synteza rozpoczyna się od przygotowania Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) z Boc-Tyr-OH (**7**).



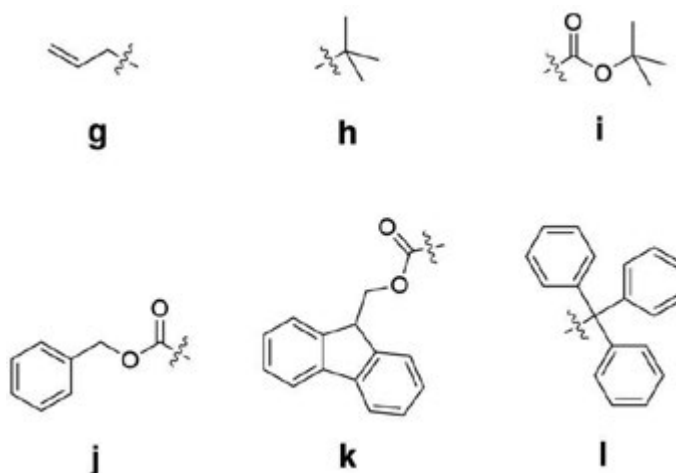
10.2 Narysuj odczynniki **A** i **D** oraz produkty pośrednie **B** i **C** w syntezie Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**), jak pokazano powyżej.

Synteza SPPS związku pośredniego **2** rozpoczyna się od przyłączenia Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) do odpowiedniego linkera związanego z żywicą.



Schemat 2. Sugerowane struktury linkerów **4**. ii) Żywica; a) linker 2-chlorotrytylo-chlorowy; b) linker typu "safety catch"; c) linker amidowy Rinka; d) linker chlorkowy SASRIN; e) linker amidowy Siebera; f) linker Wang'a.

10.3 Wybierz linker(y) 4, które są odpowiednie dla SPPS peptydu 2 zgodnie ze Schematem 1.

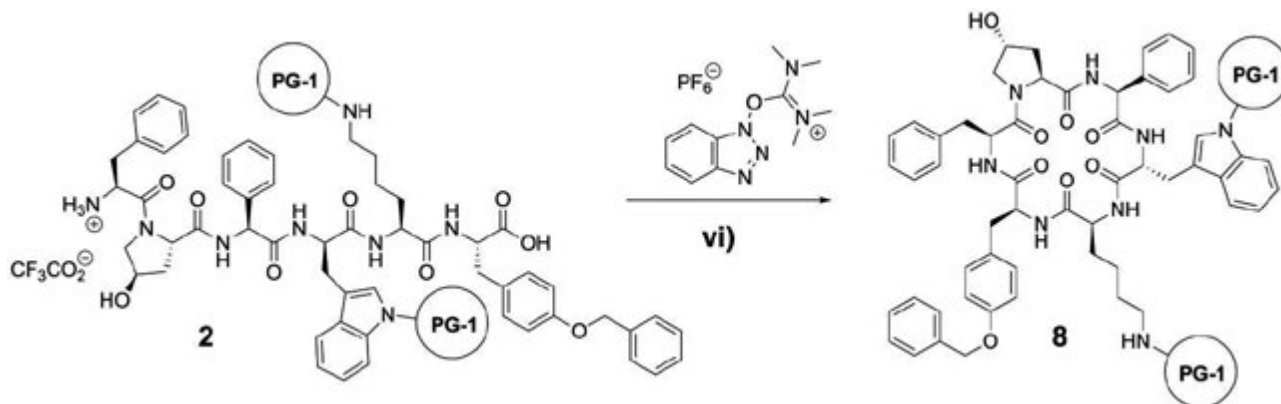


- ☐ linker 2-chlorotrytylo-chlorkowy (a) ☐ linker typu "safety catch" (b) ☐ linker amidowy Rinka (c)
☐ linker chlorkowy SASRIN (d) ☐ linker amidowy Siebera (e) ☐ linker Wanga (f)

10.4 Wybierz najbardziej odpowiednie grupy zabezpieczające łańcuchy boczne **PG-1** i **PG-2** dla syntezy SPPS **2** zgodnie ze **Schematem 1**, które można odszczepić ortogonalnie w obecności wszystkich innych grup funkcyjnych obecnych w Pasyreotydzie (**1**). Dla każdej z grup zabezpieczających poprawna jest tylko jedna odpowiedź.

- PG-1** ☐ g ☐ h ☐ i ☐ j ☐ k ☐ l
PG-2 ☐ g ☐ h ☐ i ☐ j ☐ k ☐ l

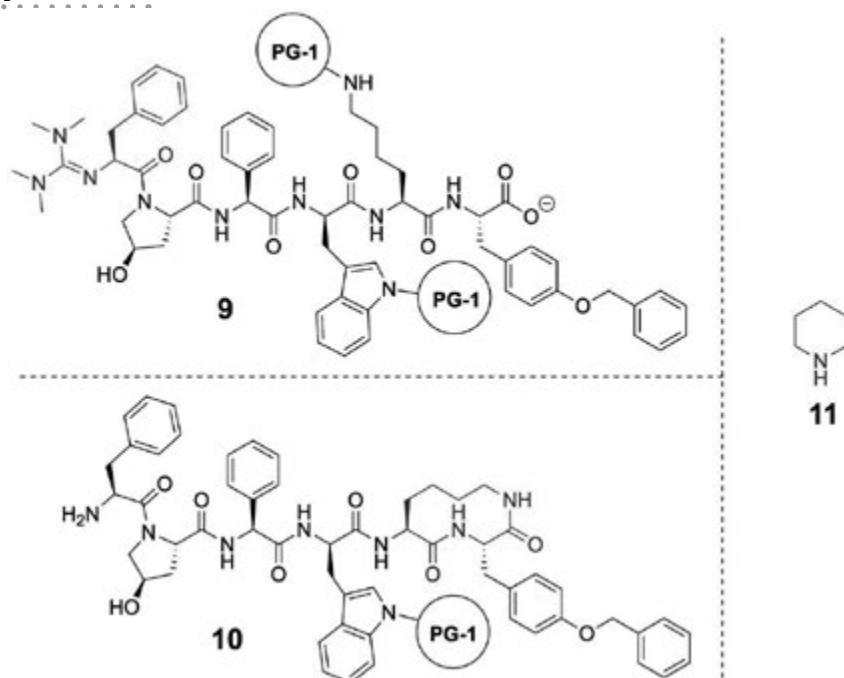
Następnie liniowy peptyd **2** ulega wewnątrzcząsteczkowej reakcji sprzęgania, tworząc cykliczny peptyd **8** według następującego schematu:



Schemat 3. vi) zasada.

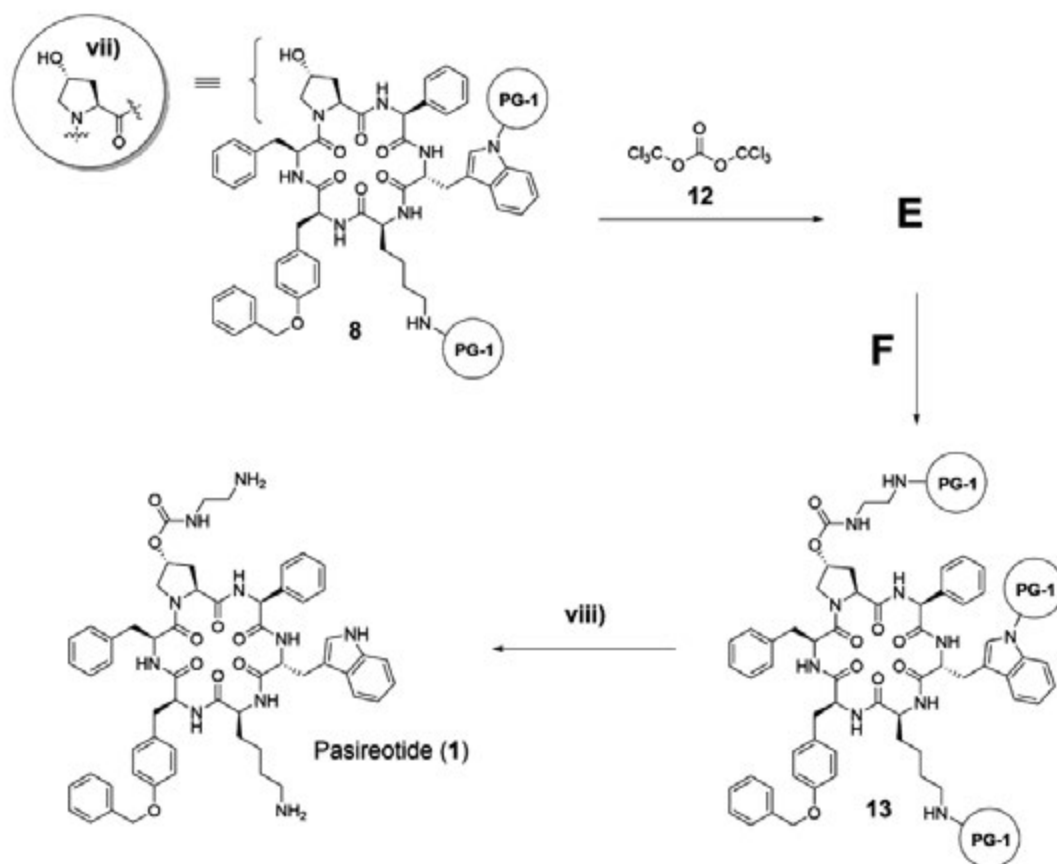
10.5 Wybierz poprawne stwierdzenie(a) z arkusza odpowiedzi dotyczące cyklizacji peptydu **2** do **8** pokazanej powyżej. Odpowiednie struktury przedstawiono na **Schemacie 4** poniżej.

- ☐ Możliwym produktem ubocznym reakcji jest tetrametyloguanidylacja N-końcowej reszty fenyloalaniny, w wyniku której powstaje związek **9**.
☐ Możliwym produktem ubocznym reakcji jest odszczepienie grupy ochronnej **PG-1** i cyklizacja poprzez grupę aminową reszty lizyny, dając związek **10**.
☐ Reakcja musi być przeprowadzona przy wysokim stężeniu peptydu, aby osiągnąć wystarczającą szybkość reakcji.
☐ Reakcja musi być przeprowadzona przy niskim stężeniu peptydu, aby zapobiec polikondensacji.
☐ Piperydyna (**11**) jest odpowiednią zasadą do reakcji.



Schemat 4. Odpowiednie struktury dla pytania 10.5.

Ostatnie etapy syntezy obejmują funkcjonalizację grupy OH reszty 4-hydroksyproliny w **8**, a następnie usunięcie wszystkich grup ochronnych w celu otrzymania Pasyreotydu (**1**).



Schemat 5. vii) takiego zapisu można użyć jako uproszczenia wzoru **8**; viii) Odszczepienie grup ochronnych.

10.6 Narysuj struktury produktu pośredniego **E** (uwzględniając stereochemię) i odczynnika **F**. W strukturach **E** i **F** zastosuj skrócony zapis związku pośredniego **8** jak w (vii) i grupy ochronnej jako **PG-1**, jak pokazano na Schemacie 5.

10.7 Określ najniższe możliwe równoważniki molowe związku **12**, które są niezbędne do umożliwienia pełnej konwersji **8** do **13**.

Rozwiązania zadań teoretycznych. Cz. II

Rozwiązanie zadania 6

6.1

Będą potrzebne 2 miejsca **S1** i jedno miejsce **S2** ze względu na to, że stopień utlenienia zmienia się o dwie jednostki.

6.2

$\Delta n \text{ metanu} = pV/(RT) = 8 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 528 \text{ K}) = 1,822 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

$n_{\text{Cu}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,2 \text{ g} / (63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1,353 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Na każdą cząsteczkę metanu potrzebne są 2 atomy miedzi. Przereagował ułamek miedzi równy 0,0269 (2,69%) ($2 \cdot 1,822 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / 1,353 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$).

6.3.

Półlogatymiczny wykres jest liniowy, co odpowiada tylko reakcjom pierwszego rzędu. Ze względu na to, że składowe reakcje elementarne są dwucząsteczkowe (CH_4 i miejsce **S1**, a także CH_4 i miejsce **S2**), jest to reakcja pseudo-pierwszego rzędu.

6.4.

$$v = -d[\text{CH}_4]/dt = k_{\text{S1}}[\text{S1}] + k_{\text{S2}}[\text{S2}]$$

Z powodu dużego nadmiaru metanu (małego względnego spadku ciśnienia) stężenie CH_4 nie ma wpływu na równanie kinetyczne. Nie jest to oczywiste na podstawie wykresu, ale szybkość musi oczywiście zależeć od stężenia miejsc katalitycznych (które są zużywane). Jako że **S1** są odwiedzane kolejno, szybkość z udziałem **S1** powinna być proporcjonalna do $[\text{S1}]$, a nie do $[\text{S1}]^2$.

6.5.

Obserwuje się dwa procesy o różnych szybkościach. Przy najmniej dla procesu szybszego (miejsca **S2**), z rys. 1 wynika, że nachylenie wzrasta ze wzrostem temperatury. Z wykresów tych nie można wywnioskować, jaki ułamek miejsc miedzi ulega reakcji. Prawidłowe są dwie odpowiedzi:

- ☐ Reagują co najmniej dwa rodzaje miejsc z miedzią, każdy z inną stałą szybkości.
- ☐ Całkowita reakcja utleniania metanu przez zeolit wzbogacony miedzią jest szybsza w wyższej temperaturze.

6.6.

Ze względu na to, że $I_2(t)$ jest proporcjonalne do $[\text{S1}](t)$, możemy zastosować równanie kinetyczne $-d[\text{S1}]/dt = k_{\text{S1}}[\text{S1}]$ i wynikającą z niego zależność $[\text{S1}]$ od czasu: $[\text{S1}](t) = [\text{S1}](0) \cdot \exp(-k_{\text{S1}}t)$. Stąd $I_2(t) = I_2(0) \exp(-k_{\text{S1}}t)$. Przez zlogarytmowanie linearyzujemy to równanie do postaci $\ln I_2(t) = \ln I_2(0) - k_{\text{S1}}t$ i stwierdzamy, że k_{S1} jest równe wziętemu z przeciwnym znakiem nachyleniu wykresu $\ln I_2(t)$ w funkcji czasu t .

6.7.

Prawidłowe odpowiedzi to:

- ☐ Całkowita liczba paramagnetycznych miejsc Cu(II) w próbce
- ☐ Stężenie paramagnetycznych miejsc Cu(II) w próbce

Dla wyznaczenia absolutnej liczby i stężenia tych miejsc należałoby wykalibrować amplitudę sygnału względem liczby spinów. Stałą szybkości można wyprowadzić na podstawie względnych amplitud w widmach dla różnych czasów, co nie wymaga kalibracji. Typy form Cu(II) można wywnioskować na podstawie liczby składników spektralnych i to również nie wymaga kalibracji.

6.8

Z wykresu możemy obliczyć dwie stałe szybkości dla 628 K. Dla każdego procesu $p(\text{CH}_4) = p_0(\text{CH}_4) \cdot \exp(-k_i t)$. Wynika z tego zależność $\ln p(\text{CH}_4, t_1) - \ln p(\text{CH}_4, t_2) = k_i(t_2 - t_1)$, wskazująca, że stałe szybkości są wziętymi z przeciwnymi znakami nachyleniami wykresów z rys. 1. Dla krótkich czasów dominuje szybki proces, ale dla długich czasów dominację uzyskuje proces powolny. Dla szybkiego procesu wyznaczamy

$$k_{\text{fast}} = [-5,4 - (-7)] / (400 \text{ s} - 200 \text{ s}) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Dla powolnego procesu otrzymujemy

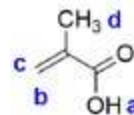
$$k_{\text{slow}} = [-9,1 - (-11,7)] / (2000 \text{ s} - 1000 \text{ s}) = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Ta ostatnia wartość jest bardzo zbliżona do podanej w Tabeli 1. Zatem można przypisać powolny proces do miejsc **S1**, co oznacza, iż miejsca **S2** reagują z większą szybkością.

Prawidłowa jest zatem następująca odpowiedź:

- ☒ Metan reaguje szybciej z **S2**.

6.9

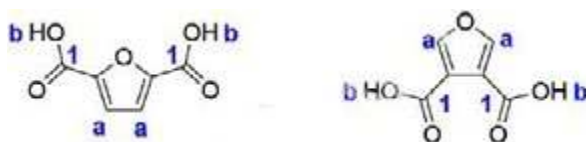


Związek ma w cząsteczce 4 atomy węgla i 6 protonów. Pozostawia to 32,02 g/mol na inne pierwiastki. Na podstawie składu chemicznego możemy oczekiwać, że odpowiada on dwóm atomom tlenu. Każdy z sygnałów **a**, **b** i **c** odpowiada pojedynczemu protonowi, natomiast sygnał **d** odpowiada trzem protonom. Na podstawie przesunięcia chemicznego możemy przypisać sygnał **d** do grupy metylowej. Bardzo duże przesunięcie chemiczne protonu **a** sugeruje jego kwasowość. Z liczby protonów możemy wywnioskować istnienie podwójnego wiązania węgiel-węgiel lub struktury cyklicznej. Takiej cyklicznej struktury nie można zbudować z udziałem grup, którym przypisaliliśmy już sygnały. Względnie duże przesunięcie chemiczne protonów metylowych sugeruje, iż grupa metylowa znajduje się w sąsiedztwie kwasowej grupy karboksylowej. Informacja o charakterze multipletowym wyklucza strukturę z grupą metylową po drugiej stronie wiązania $\text{C}=\text{C}$.

6.10.

Pierwiastek	Masa atomowa	Analiza elementarna, EA	EA/M _N
C	12,000	46,15%	3,85
H	1,008	2,56%	2,56
O	15,999	?	

Z analizy elementarnej wynika, że dla tlenu pozostaje $100\%_{\text{mas}} - 46,15\%_{\text{mas}} - 2,56\%_{\text{mas}} = 51,29\%_{\text{mas}}$. Empiryczny wzór związku to $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$. Na podstawie danych NMR można wywnioskować, że **A** jest symetryczną cząsteczką z jednym protonem przyłączonym do pierścienia aromatycznego i jednym kwasowym protonem w każdym ugrupowaniu. Zgodne z tymi przesłankami są dwa możliwe produkty: kwas 2,5-furanodikarboksylowy oraz kwas 3,4-furanodikarboksylowy.



Rozwiązanie zadania 7

7.1.

$$\begin{aligned} \boxed{v_0} &= \frac{k_3[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M} & \boxed{v_0} &= \frac{k_3[E]}{1 + K_M/[S]_0} & \boxed{v_0} &= j \frac{[ES]}{[E]_0} \\ \boxed{v_0} &= \frac{k_3[E]_0[ES]}{[S]_0 + K_M} & \boxed{v_0} &= \frac{k_3[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} & \boxed{v_0} &= \frac{j[E]_0}{K_M + [S]_0} \end{aligned}$$

Odpowiedzi stanowią to samo równanie kinetyczne:

$$v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{[S]_0 + K_M} = \frac{k_3[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_M} = j[E]_0$$

wyrażone w różny sposób.

7.2. Prawidłowe odpowiedzi:

- ☐ v_0 vs. v_0/K_M
☐ $[S]_0/v_0$ vs. $[S]_0$

Po odwróceniu równania $v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{[S]_0 + K_M}$ do postaci:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0}$$

otrzymujemy liniową zależność $y = ax + b$ między $1/v_0$ jako zmienną y i $1/[S]_0$ jako zmienną x . Zatem opcje takie jak v_0 vs. $1/[S]_0$ oraz $1/v_0$ vs. $v_0/[S]_0$ nie są prawidłowe. Możliwość $[S]_0/v_0$ vs. $[S]_0$ można sprawdzić po pomnożeniu przez $[S]_0$:

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{[S]_0}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}}$$

co czyni tę odpowiedź prawidłową.

Pozostałe 3 warianty odpowiedzi nie zawierają $[S]_0$ jako zmiennej, zatem nie ma potrzeby używać równania kinetyki MM do ich weryfikacji. Jedynie opcja v_0 vs. v_0/v_M odzwierciedla liniową zależność $v_0 = K_M \frac{v_0}{K_M}$

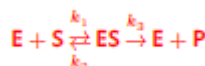
7.3. Jeżeli utrzymywane jest stałe stężenie c_0 substratu **B**, to:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0 c_0}{(K + [A]_0)(K + c_0)} = \frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0} \frac{[A]_0}{K + [A]_0} = \frac{v_{\max}[A]_0}{K_M + [A]_0}$$

Zatem maksymalna szybkość $v_{\max}$ odpowiada wyrażeniu:

$$v_{\max} = \frac{k[E]_0 c_0}{K + c_0}$$

7.4. Schemat reakcji enzymatycznej z udziałem jednego substratu ma postać:



W przypadku poprzedzającej równowagi ($k_3 \ll k_2$) stała równowagi dysocjacji substratu z katalitycznego miejsca aktywnego wyraża się wzorem:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[ES]}{[E][S]}$$

Początkowa szybkość tej enzymatycznej reakcji opisana jest następująco:

$$v_0 = k_3[ES] = k_3\alpha_{ES}[E]_0$$

gdzie

$$\alpha_{ES} = \frac{[ES]}{[E]_0} = \frac{[ES]}{K[ES]/[S] + [ES]} = \frac{[S]}{K + [S]}$$

jest ułamkiem katalizatora w formie kompleksu enzym-substrat ES. Jako że stężenie substratu na początku reakcji jest o wiele większe niż stężenie enzymu, może być uważane za równe stężeniu początkowemu, a zatem:

$$\alpha_{ES} = \frac{[S]_0}{K + [S]_0}$$

W ten sposób równanie na początkową szybkość reakcji przyjmuje formę Michaelisa-Menten:

$$v_0 = k_3\alpha_{ES}[E]_0 = \frac{k_3[S]_0[E]_0}{K + [S]_0} = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

gdzie

$v_{\max} = k_3[E]_0$ oraz $K_M = K$, czego można oczekiwać z oryginalnego wyrażenia:

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

łącznie z warunkiem poprzedzającej równowagi: $k_3 \ll k_2$.

Opierając się na tej analogii, na podstawie wyrażenia podanego w treści zadania:

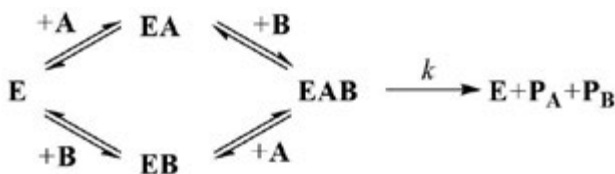
$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)}$$

można przyjąć, że k odpowiada stałej szybkości etapu tworzenia produktów z tej formy enzymu, z ułamkiem

$$\alpha = \frac{[A]_0 [B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)}$$

$$= \frac{[A]_0 [B]_0}{K^2 + K[A]_0 + K[B]_0 + [A]_0 [B]_0}$$

Wyrażenie to odpowiada przypadkowi, gdy obecne są cztery formy enzymatyczne: wolny enzym E oraz enzym związany z jednym lub dwoma substratami: **EA**, **EB**, **EAB**. Ten ułamek molowy odpowiada EAB, co oznacza, że produkty powstają z tej formy, np. $\alpha = [EAB]/[E]_0$. Mechanizm losowej sekwencji reakcji jest następujący:



7.5. Na podstawie informacji podanej w punkcie 1. wnioskujemy, że $K_{M,C} < K_{M,B}$, ponieważ im mniejsza jest stała, tym większe obserwuje się powinowactwo. Z punktu 2. wynika, że nachylenie wykresu Eadiego-Hofstee'a wynosi $-K_M$, ponieważ odpowiadające mu liniowe równanie MM ma postać:

$$v_0 = v_{max} - K_M \frac{v_0}{[S]_0}$$

Na wykresie widać dwie równoległe linie, a zatem dwie wartości $K_{M,i}$ są sobie równe. Bezwzględna wartość trzeciego nachylenia jest mniejsza, zatem odpowiada ona $K_{M,C}$ i jednoznacznie otrzymujemy $K_{M,A} = K_{M,B}$.

Z informacji podanej w p. 3 otrzymujemy od razu, iż $k_{c,3} = 10200 \text{ min}^{-1} = 170 \text{ s}^{-1}$, jako że stała ta ma sens liczby obrotów (TON) (kiedy E jest wysyczone przez S), tzn. opisuje tworzenie danej liczby cząsteczek produktu przez jedno miejsce aktywne, w jednostce czasu. Również można zapisać relację: $xk_{a,3} + yk_{b,3} + zk_{c,3} = 2023 \text{ s}^{-1}$, z której wynika $xk_{a,3} + yk_{b,3} + z \cdot 170 = 2023 \text{ s}^{-1}$, gdzie x, y i z oznaczają liczby miejsc aktywnych S_A , S_B i S_C , sumujące się do liczby S. Inny warunek mówi, że $xk_{a,3} + yk_{b,3} \leq 5,94 \cdot 10^6 / 3600 \text{ s}^{-1} = 1650 \text{ s}^{-1}$. Z tych dwóch wyrażeń otrzymujemy $z \geq (2023 - 1650) / 170 = 2,19$, tzn. istnieją 3 miejsca aktywne dla S_C ($z = 3$) w enzymie E i wszystkie te miejsca aktywne odpowiedzialne są za transformację S_C . W konsekwencji, istnieje jedno miejsce aktywne dla substratu S_A ($x = 1$) i jedno miejsce aktywne dla substratu S_B ($y = 1$).

Analiza informacji podanych w p. 4 dostarcza następujących wniosków: dla niskich stężeń S_{A-C} mamy $[S]_0 \ll K_{M,i}$ ($i = A-C$) i równanie kinetyczne (na jedno miejsce aktywne) może być przekształcone do postaci:

$$v_0 = \frac{k_{i,3} [S]_0 [E]_0}{K_{M,i} + [S]_0} \approx \frac{k_{i,3}}{K_{M,i}} [S]_0 [E]_0$$

Ze względu na to, że wszystkie $[S]_0$ są jednakowe, a E jest tym samym enzymem, stężenie produktu P_i jest wprost proporcjonalne do ilorazu $\varepsilon_i = k_{i,3} / K_{M,i}$, określającego wy-

dajność katalityczną. Biorąc pod uwagę liczbę miejsc reakcji, dochodzimy do zależności:

$$1 \cdot \frac{k_{a,3}}{K_{M,A}} : 1 \cdot \frac{k_{b,3}}{K_{M,B}} : 3 \cdot \frac{k_{c,3}}{K_{M,C}} = 3 : 2 : 5$$

Jako że $K_{M,A} = K_{M,B}$, można wyprowadzić także następującą relację: $k_{a,3} / k_{b,3} = 3/2$, z czego wynika $k_{a,3} = 1,5k_{b,3}$. W połączeniu z równaniem wynikającym z analizy pkt. 3, otrzymujemy wyrażenia:

$$1 \cdot \kappa_{a,3} + 1 \cdot \kappa_{b,3} + 3 \cdot 170 = 2023$$

$$\rightarrow 2,5k_{b,3} = 1513 \rightarrow k_{b,3} = 605 \text{ s}^{-1}$$

Dlatego $k_{a,3} = 1,5 \cdot \kappa_{b,3} = 1,5 \cdot 605 \text{ s}^{-1} = 908 \text{ s}^{-1}$.

Teraz możemy wyznaczyć także stosunek między $K_{M,A} = K_{M,B}$ oraz $K_{M,C}$, która będzie potrzebny w dalszej części rozwiązania.

$$\frac{k_{b,3}}{K_{M,B}} : \frac{3k_{c,3}}{K_{M,C}} = 2 : 5 \rightarrow \frac{K_{M,B}}{K_{M,C}} = \frac{5k_{b,3}}{2 \cdot 3 \cdot k_{c,3}} = \frac{5 \cdot 605}{6 \cdot 170} = 2,97$$

Na podstawie informacji podanej w p. 5, stosując równanie Arrheniusa, wyznacza się iloraz $k_{c,3}$ i $k_{c,2}$:

$$\frac{k_{c,3}}{k_{c,2}} = \frac{A_{c,3} e^{-E_{c,3}/RT}}{A_{c,2} e^{-E_{c,2}/RT}} = e^{(E_{c,2} - E_{c,3})/RT} = e^{\frac{1266 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}} = 1,667$$

Ze względu na to, że wartość $k_{c,3}$ jest znana, można wyznaczyć $k_{c,2} = 170 \text{ s}^{-1} / 1,667 = 102 \text{ s}^{-1}$. Następnie, ponieważ podano, że dwa kompleksy enzym-substrat dysocjują w odwrótnej reakcji z tą samą stałą szybkości, wartości $k_{i,2}$ są jednakowe: $k_{a,2} = k_{b,2}$, $k_{a,2} = k_{c,2}$ lub $k_{b,2} = k_{c,2}$. Ponieważ $K_{M,A} = K_{M,B}$ oraz $k_{a,1} = k_{b,1}$ (na podstawie informacji podanej w p. 6), stosując definicję stałej Michaelisa $K_{M,i} = (k_{i,2} + k_{i,3}) / k_{i,1}$, otrzymujemy: $k_{a,2} + k_{a,3} = k_{b,2} + k_{b,3}$, tzn. $k_{a,2} + 908 \text{ s}^{-1} = k_{b,2} + 605 \text{ s}^{-1}$. Oznacza to, że $k_{a,2}$ nie może być równe $k_{b,2}$. Co więcej, $k_{b,2}$ nie może być równe $k_{c,2} = 102 \text{ s}^{-1}$, ponieważ w takim przypadku $k_{a,2}$ staje się liczbą ujemną. Ostatecznie, jedynym wyborem dla równości $k_{i,2}$ jest relacja $k_{a,2} = k_{c,2} = 102 \text{ s}^{-1}$. Zatem, $k_{b,2} = k_{a,2} + 908 \text{ s}^{-1} - 605 \text{ s}^{-1} = 102 \text{ s}^{-1} + 908 \text{ s}^{-1} - 605 \text{ s}^{-1} = 405 \text{ s}^{-1}$.

Znane są więc wszystkie stałe szybkości dla S_C i można obliczyć wartość $K_{M,C}$:

$$K_{M,C} = \frac{k_{c,2} + k_{c,3}}{k_{c,1}} = \frac{102 \text{ s}^{-1} + 170 \text{ s}^{-1}}{1,57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Na podstawie analizy wyprowadzonej z pkt. 4 został obliczony iloraz $K_{M,A} = K_{M,B}$ oraz $K_{M,C}$, a zatem:

$$K_{M,A} = K_{M,B} = 2,97 \cdot K_{M,C} = 2,97 \cdot 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 5,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Pozostaje tylko wyznaczenie $k_{a,1} = k_{b,1}$:

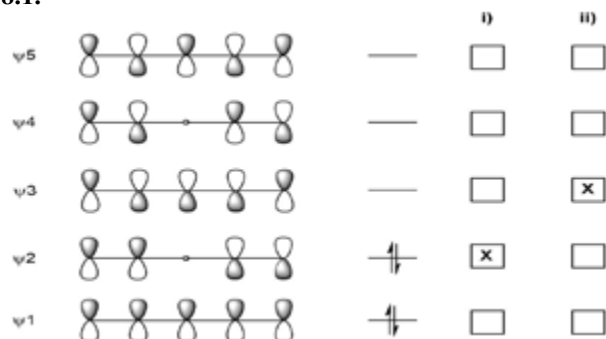
$$k_{a,1} = k_{b,1} = \frac{k_{b,2} + k_{b,3}}{K_{M,B}} = \frac{405 \text{ s}^{-1} + 605 \text{ s}^{-1}}{5,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}} = 1,96 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Wypełniona tabela:

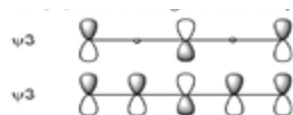
	Liczba miejsc aktywnych	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A	1	$1,96 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	102 s^{-1}	908 s^{-1}	$5,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
S_B	1		405 s^{-1}	605 s^{-1}	$5,14 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
S_C	3	$1,57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	102 s^{-1}	170 s^{-1}	$1,73 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Rozwiązanie zadania 8

8.1.



Dla orbitalu ψ_3 przyjmowane za poprawne również następujące schematy:

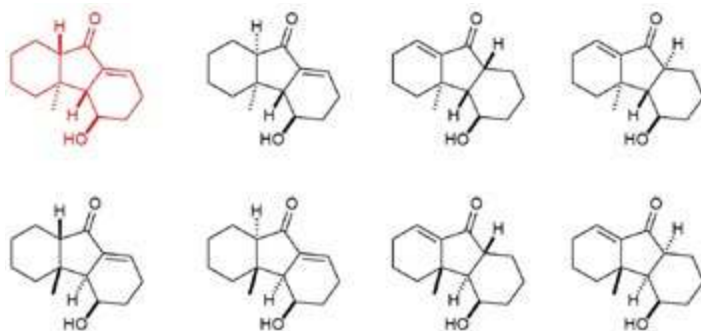


8.2

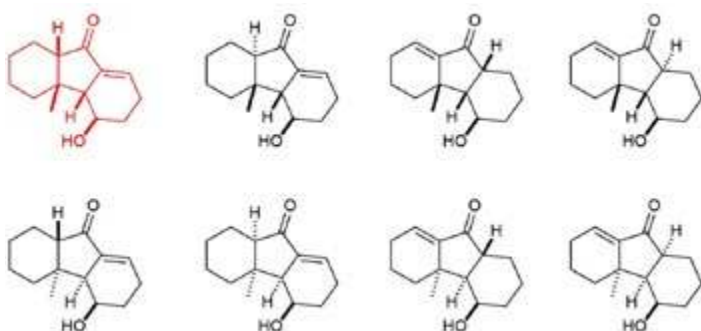
	dysrotacyjny	konrotacyjny
termiczny		X
fotocemiczny	X	

8.3

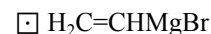
A: w reakcji powstaje izomer zaznaczony na czerwono, ale uznawano za poprawne także wszystkie 8 kombinacji związków mogących powstać w reakcji elektrocyklizacji:



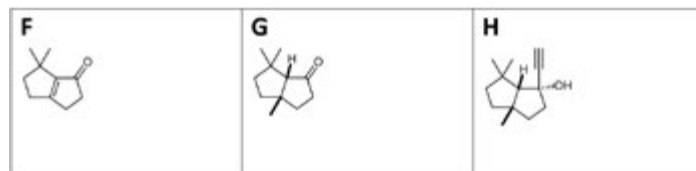
B: w reakcji powstaje izomer zaznaczony na czerwono, ale uznawano za poprawne także wszystkie 8 kombinacji związków mogących powstać w reakcji elektrocyklizacji:



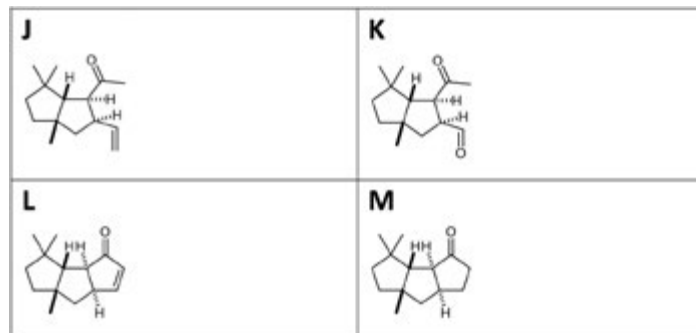
8.4. Prawidłowa odpowiedź:



8.5.

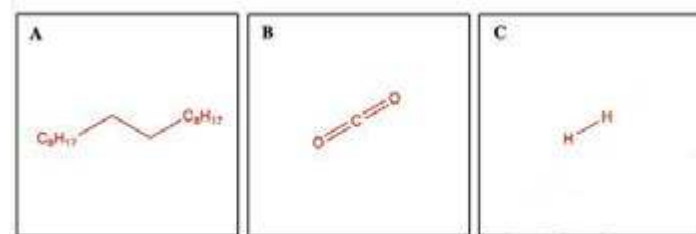


8.6.



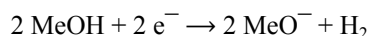
Rozwiązanie zadania 9

9.1.



9.2

Reakcja połówkowa redukcji:



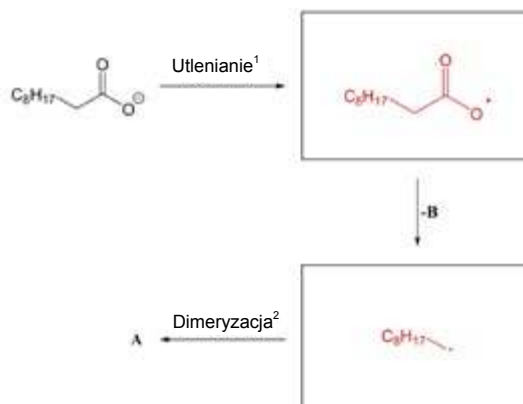
Półówkowa reakcja utleniania:



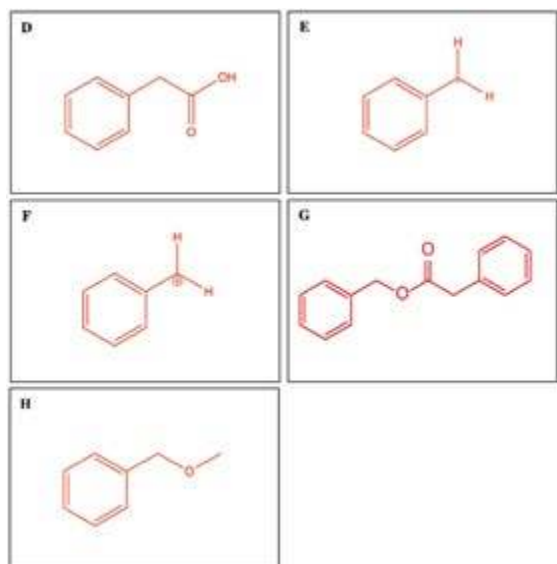
Pełne równanie reakcji redoks:



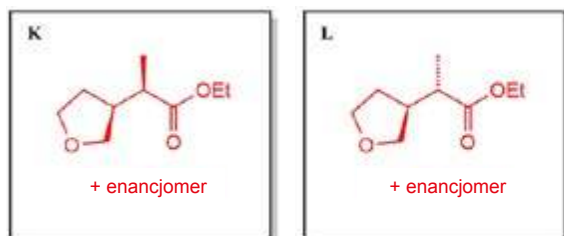
9.3



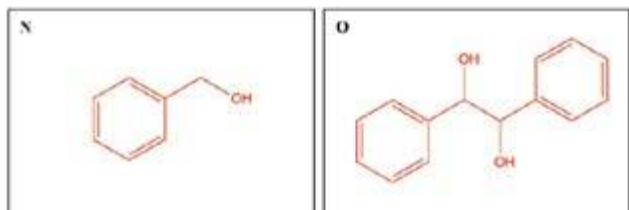
9.4.



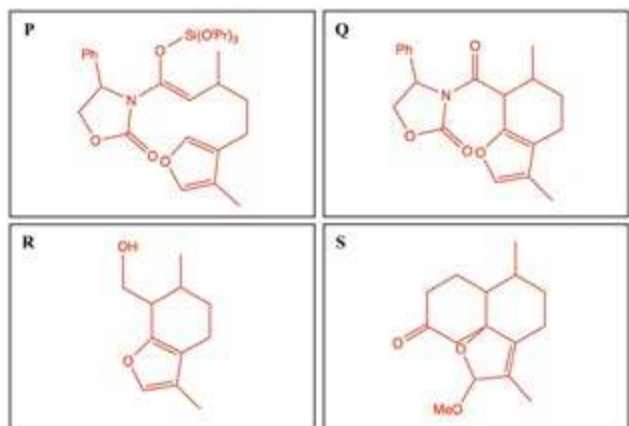
9.5



9.6. Prawidłowe odpowiedzi to: epimer, diastereoizomer.



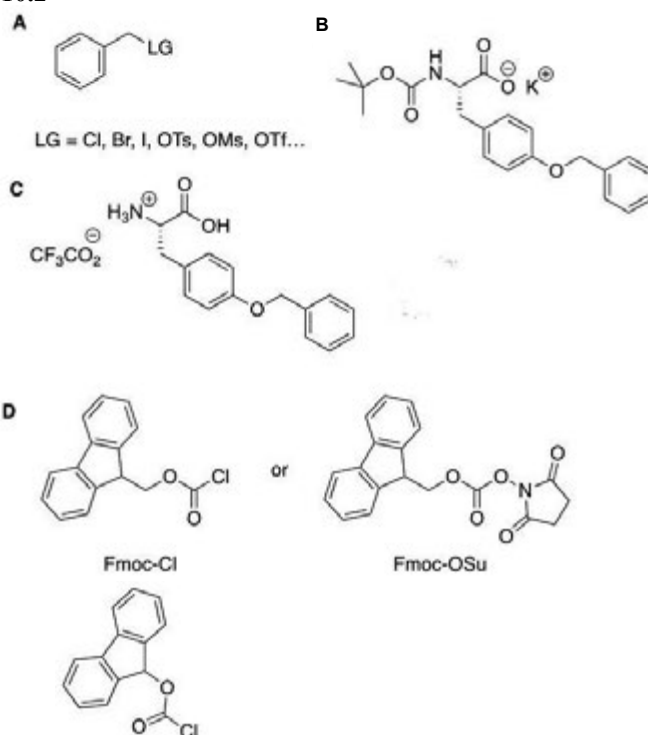
9.7



Rozwiązanie zadania 10

10.1 Liczba centrów stereogenicznych $n = 7$
Całkowita liczba $t = 2^n = 2^7 = 128$ stereoizomerów

10.2



10.3. Prawidłowe odpowiedzi to:

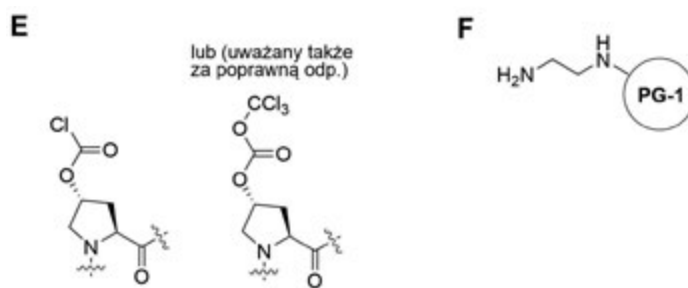
- ☐ linker 2-chlorotrytylo-chlorkowy (a)
☐ linker chlorkowy SASRIN (d)

10.4 Prawidłowe odpowiedzi o: PG-: 1 ☒ i; PG-2: ☒ 1

10.5 Prawidłowe odpowiedzi to:

- ☐ Możliwym produktem ubocznym reakcji jest pozostałość po tetrametyloguanidylacji N-końcowej reszty feniloalaniny, w wyniku której powstaje związek 9.
☐ Reakcja musi być przeprowadzona przy niskim stężeniu peptydu, aby zapobiec polikondensacji.

10.6.



10.7. 1/3 równoważnika

Powyższe polskojęzyczne tłumaczenie zadań i opracowanie ich treści zostało dokonane na podstawie oryginalnych anglojęzycznych materiałów 55. IChO.

Prof. dr hab. Marek Orlik, Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik,
Dr hab. Piotr Kwiatkowski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dr hab. inż. Piotr Guńka
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

PRENUMERATA 2024

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



Składniki sukcesu:

- Pogłębione analizy
procesów chemicznych
- Problemowe artykuły
o zastosowaniu chemii
w życiu codziennym
- Przykłady z metodyki
i praktyki szkolnej
- Opis doświadczeń
chemicznych
- Zadania z olimpiad
chemicznych – krajowej
i międzynarodowej
- Ciekawostki
i informacje naukowe



**PRZEDŁUŻ
LUB
ZAMÓW**

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