

**Wiązania**  
wodorowe i halogenowe

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

# Chemia

w Szkole



Nr 1  
styczeń/luty  
2015

314 (LXI) indeks 354562

CENA 25,00 zł  
(w tym 5% VAT)

## LIPIDY

Czy tłuszcze  
naprawdę są  
szkodliwe?

**Chemiczny Nobel**  
czyli super-rozdzielcza mikroskopia optyczna

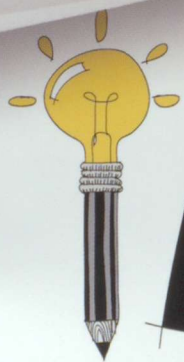
**Błędy w podręcznikach, błędy w kształceniu**

**Jak wykryć ślady krwi?**

**O hydrolizie chlorków**



9 770411 863501



edukacja kreatywna

[www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)



## Szanowni Państwo

Przywołałem kiedyś w tym miejscu przypisywaną Rutherfordowi, notabene laureatowi Nagrody Nobla z chemii, sentencję: „istnieje tylko fizyka i kolekcjonowanie znaczków”. Powracam do tego przewrotnego sformułowania pod wpływem kontynuowanej przez Autorów z Krakowa tematyki hydrolizy, które to rozważania mogą sprowokować pytanie o granice między zjawiskami fizycznymi i chemicznymi. Pozornie kwestia ta nie jest skomplikowana: zjawiska fizyczne stają się chemicznymi wtedy, gdy powstają lub ulegają zerwaniu wiązania chemiczne. Jednak, jeśli rozpuszczanie różnych soli w wodzie związane jest zawsze z procesami hydratacji jonów, czyli tworzeniem w roztworze ugrupowań o charakterze związków kompleksowych z wiązaniami koordynacyjnymi, może nas ogarnąć niepokój, a dociekliwy uczeń, zadający odnośne pytanie nauczycielowi może sprawić mu niemały kłopot.

Nieostra niekiedy granica między fizyką i chemią przejawia się także na przykładzie postępu w technice mikroskopowej, wyróżnionego w ubiegłym roku Nagrodą Nobla z chemii, o której pisze p. mgr Joanna Oracz. Te i inne przykłady nie tylko potwierdzają, że chemia i fizyka są nierozłączne, ale także i to, że tradycyjnie pojmowany podział między tymi dziedzinami stopniowo przechodzi do przeszłości. Wiązanie chemiczne to jednak niewątpliwie fakt chemiczny i o nim traktuje w swoim opracowaniu p. Leszek Ruchomski, który poza dobrze znanym wiązaniem wodorowym opisuje także znacznie mniej popularne w podręcznikach, a również bardzo ważne wiązania halogenowe. Obszerne i opatrzone eksperymentami opracowanie p. dr Joanny Kurek sprawi, że lipidy nigdy nie będą już miały przed Państwem tajemnic, a p. mgr Marek Ples w jak zawsze barwnych (dosłownie i nie tylko) artykułach przypomni, jak zostać detektywem i pokaże, jak nadać cieczom ... wrażliwość.

Szczególne miejsce zajmują w niniejszym numerze krytyczne rozważania o podręcznikach. W odniesieniu do podręczników chemii swój punkt widzenia przedstawia p. prof. Jan R. Paśko, a wrażeniami na temat e-podręczników z matematyki (jakże łatwymi do zastosowania także do przedmiotów przyrodniczych) dzieli się z Państwem p. dr Katarzyna Winkowska-Nowak. Zachęcam Państwa do zgłaszania własnych uwag i opinii w tej ważnej kwestii.



## Spis treści

### Nauka i technika

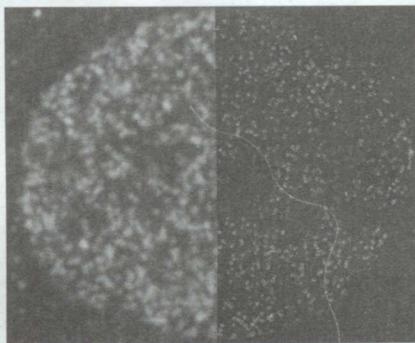
**4** Ciekawostki  
• Marek Orlik

### Metodyka i praktyka szkolna

**5** O hydrolizie chlorków  
• Kinga Orwat, Paweł Bernard, Karol Dudek

**12** Znane i nieznane, czyli wiązania wodorowe i halogenowe  
• Leszek Ruchomski

**19** Nagroda Nobla z chemii 2014 Super-rozdzielcza mikroskopia optyczna wykorzystująca tradycyjne soczewki  
• Joanna Oracz



### Kształcenie nauczycieli chemii

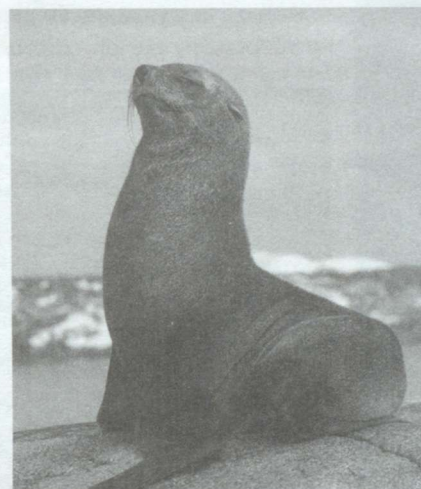
**25** Na tropie. Fluorescencyjne wykrywanie śladów krwi  
• Marek Ples

**27** Wrażliwe ciecze. Odwracalne reakcje redoks z udziałem barwników  
• Marek Ples

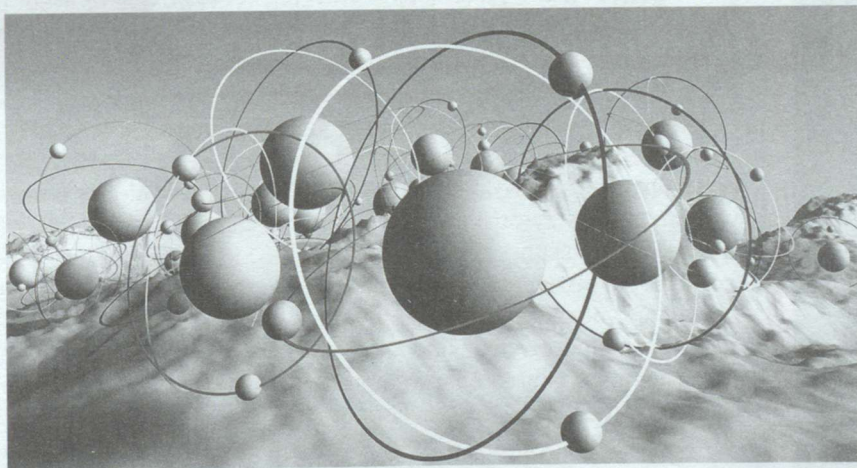
**29** Błędy popełniane przez autorów podręczników i nauczycieli w procesie kształcenia chemicznego  
• Jan Rajmund Paśko

### Metodyka i praktyka szkolna

**39** Czy taki ten tłuszcz straszny jak go malują?  
• Joanna Kurek



**50** Szkoła nie powinna być polem eksperymentów  
• Katarzyna Winkowska-Nowak



**Chemia w Szkole**

NUMER 1 STYCZEŃ/LUTY 2015  
314 (LXI) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Nakład 3000 egz. CENA 25,00 zł  
(w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce: Fotolia

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, e-mail: szewczyk24@gmail.com, faks 22 641 02 01, 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-2015/, e-mail: szewczyk24@gmail.com, faks 22 641 02 01 Reklama Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com Skład i łamanie Vega design Druk i oprawa Pabianickie Zakłady Graficzne SA, 95-200 Pabianice, ul. P. Skargi 40/42

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

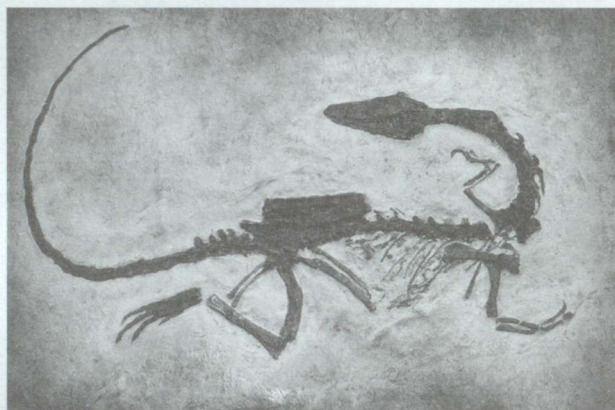
## Datowanie izotopowe wskazuje przyczynę zagłady dinozaurów?

Przywykliśmy do koncepcji, że zagłada dinozaurów ok. 65,5 milionów lat temu była najprawdopodobniej konsekwencją uderzenia ogromnego meteorytu Chicxulub w półwysep Jukatan, które to wydarzenie drastycznie zmieniło warunki panujące na naszej planecie. Ostatnio jednak badacze z Uniwersytetu Princeton (USA) opublikowali pracę sugerującą, że przyczyniły się do tego także erupcje wulkaniczne, występujące głównie na zachodnim wybrzeżu Indii. Wniosek ten wysnuli na podstawie uściślonego datowania zestalonego popiołu i lawy ze skał magmowych, zawierających, w proporcji określonej wpływem czasu, promieniotwórczy izotop uranu-238 i powstający z niego ostatecznie izotop ołowiu-206.

Analiza ta wykazała, że pierwsze erupcje wulkaniczne rozpoczęły się ok. 250 tys. lat przed wyginieciem

dinozaurów i wytworzyły w ciągu następnych 750 tys. lat więcej niż 250 tys. mil sześciennych lawy, pokrywającej powierzchnię Ziemi, ale przede wszystkim – jednocześnie przechodzenie do atmosfery zabójczych ilości dwutlenku węgla i/lub dwutlenku siarki. Zdaniem głównego autora badań, Blaira Schoene, wymieranie dinozaurów z tej przyczyny mogło rozpocząć się jeszcze przed uderzeniem meteorytu, a jeśli tak – to uzyskanie ostatecznie przewagi przez ssaki, w tym nas – na kuli ziemskiej – zawdzięczamy także, jeśli nie przede wszystkim, niespokojnym wtedy wulkanom.

- [1] <http://www.newsworks.org/index.php/local/newsworks/76699-volcanoes-may-have-contributed-to-dinosaurs-demise-princeton-scientists-find>  
 [2] B. Schoene et al., Science, 9. January 2015, 347, s. 182



## Jednak nowy skuteczny antybiotyk?

Od czasu do czasu poruszamy na naszych łamach problem możliwego nabycia oporności przez bakterie na wszystkie znane antybiotyki, wywołany brakiem postępu w syntezie zupełnie nowych tego typu farmaceutyków. Jednak w styczniu br. na łamach prestiżowego czasopisma „Nature” ukazało się opracowanie międzynarodowej grupy badawczej [1], opisujące innowacyjne metody otrzymywania nowego antybiotyku: tejsobaktyny (ang. *Teixobactin*).

Do tej pory antybiotyki wytwarzano z mikroorganizmów rozwijających się w warunkach laboratoryjnych, a jest to – w porównaniu z glebą – zaledwie niewielki ułamek bakterii i grzybów. Nowatorska zasada postępowania polega na wykorzystaniu mikroorganizmów, które nie rozwijają się w warunkach laboratoryjnych, ale wytwarzają w przyrodzie wiele ważnych z naszego punktu widzenia substancji. Możliwości te można selektywnie wzmocnić, np. przez zastosowanie odpowiednich warunków lub czynników chemicznych.

Działanie otrzymanej w ten sposób tejsobaktyny polega na hamowaniu syntezy ścian komórkowych bakterii przez tworzenie wiązania z ich kluczowymi składnikami lipidowymi: prekursorem peptydoglikanu i prekursorem kwasu teichojowego. Co najważniejsze, na antybiotyk ten nie wykazały oporności takie bakterie, jak gronkowiec złocisty oporny na metycylinę (MRSA) i prątek gruźlicy, a także inne bakterie Gram-dodatnie. Obecnie trwają badania nad znalezieniem w analogiczny sposób antybiotyku zwalczającego bakterie Gram-ujemne.



- [1] <http://www.rmf24.pl/nauka/news-oszukana-bakteria-dala-nam-nowy-oby-skuteczny-antybiotyk,nld,1585588>  
 [2] L.L. Ling et al. Nature: doi:10.1038/nature14098

# O hydrolizie chlorków

Kinga ORWAT, Paweł BERNARD, Karol DUDEK

Solwolizę można opisać jako reakcję zachodzącą między substancją rozpuszczoną a cząsteczkami rozpuszczalnika lub jonami powstałymi w wyniku protonowania lub deprotonowania cząsteczek rozpuszczalnika (odpowiednio kationem liofilnym lub anionem liofilnym). Podczas reakcji dochodzi do zerwania jednego lub większej liczby wiązań w cząsteczkach reagującej substancji rozpuszczonej. Szczególnym przypadkiem solwolizy jest hydroliza, kiedy to funkcję rozpuszczalnika pełni woda [1].

Temat hydrolizy jest obecny w podstawie programowej na różnych poziomach edukacyjnych. Uczeń na poziomie gimnazjum:

- (...) zapisuje równanie reakcji sacharozy z wodą (za pomocą wzorów sumarycznych).

Na poziomie szkoły ponadgimnazjalnej, poziom podstawowy:

- opisuje proces zmydlenia tłuszczów; zapisuje (słownie) przebieg tej reakcji.

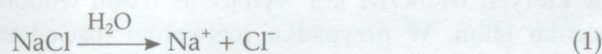
Natomiast w szkole ponadgimnazjalnej, na poziomie rozszerzonym:

- uzasadnia (ilustrując równaniami reakcji) przyczynę kwasowego odczynu roztworów kwasów, zasadowego odczynu wodnych roztworów niektórych wodorotlenków (zasad) oraz odczynu niektórych roztworów soli (hydroliza);
- pisze równania reakcji: zobojętniania, wytrącania osadów i hydrolizy soli w formie cząsteczkowej i jonowej (pełnej i skróconej);
- wyjaśnia przebieg reakcji octanu etylu: z wodą, w środowisku o odczynie kwasowym i z roztworem wodorotlenku sodu; ilustruje je równaniami reakcji;
- zapisuje równania reakcji etyloaminy z wodą i z kwasem solnym;
- zapisuje równania reakcji acetamidu z wodą w środowisku kwasu
- (...) zapisuje równanie reakcji sacharozy z wodą (za pomocą wzorów sumarycznych); siarkowego(VI) i z roztworem NaOH;
- opisuje przebieg hydrolizy peptydów;
- zapisuje uproszczone równanie hydrolizy polisacharydów (skrobi i celulozy).

Można zauważyć, że w podstawie programowej dominują opisy procesów hydrolizy związków organicznych, a hydroliza związków nieorganicznych jest w zasadzie ograniczona do opisu hydrolizy soli.

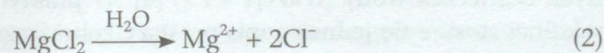
Tymczasem również wiele kowalencyjnych związków nieorganicznych także ulega procesowi hydrolizy, za przykład mogą posłużyć tu chlorki niemetali. Poniżej zestawiono opis procesów, jakim ulegają w roztworze wodnym chlorki kolejnych pierwiastków należących do trzeciego okresu układu okresowego.

**GRUPA 1: Chlorek sodu (NaCl)** – związek ten rozpuszcza się w wodzie, ulegając rozkładowi na jony w procesie dysocjacji elektrolitycznej. Jest to sól pochodząca od mocnej zasady i mocnego kwasu, zatem hydroliza nie zachodzi, odczyn roztworu jest obojętny:

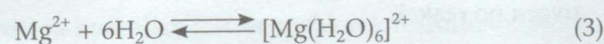


Powstające jony ulegają hydratacji, ale z uwagi na niewielki ładunek jonów nie dochodzi do istotnego zaawansowania reakcji kwasowo-zasadowych z udziałem skoordynowanych cząsteczek wody, przeciwnie do przypadków opisanych niżej.

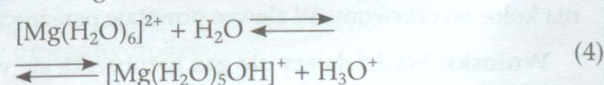
**GRUPA 2: Chlorek magnezu (MgCl<sub>2</sub>)** – sól ta pochodzi od kwasu chlorowodorowego i wodorotlenku magnezu. Wodorotlenek magnezu jest słabo rozpuszczalny w wodzie, jednak część rozpuszczona jest zdysocjowana praktycznie w 100%, dlatego z tego punktu widzenia jest uważany za silną zasadę. Można zapisać zatem, że w wodzie zachodzi proces dysocjacji:



Sole pochodzące od silnego kwasu i silnej zasady nie ulegają hydrolizie, odczyn ich wodnego roztworu jest obojętny. Jednakże opis ten w przypadku chlorku magnezu nie jest zgodny z obserwacjami, ponieważ jeżeli zmierzmy pH roztworu chlorku magnezu, otrzymamy wartość pH pomiędzy 5,0–6,0. Wytłumaczyć ten efekt można tworzeniem przez jony magnezu jonów koordynacyjnych, gdzie liczba koordynacji atomu centralnego wynosi 6 [2]. Jony te powstają w trakcie rozpuszczania MgCl<sub>2</sub> i wykazują właściwości kwasowe.



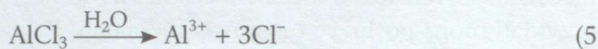
a ich wpływ na pH roztworu wynika z ustalającej się równowagi:



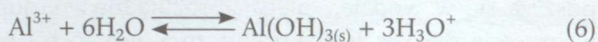
Przedstawiony stan równowagi jest przesunięty w kierunku jonu heksaakwamagnezu, dlatego obserwowany odczyn jest słabo kwasowy. Należy w tym

miejszu zaznaczyć, że opis chlorku magnezu jako soli niehydrolizującej, czyli jako soli, która w roztworze wodnym ulega jedynie procesowi dysocjacji jest uproszczeniem, które może być z powodzeniem stosowane na poziomie szkoły ponadgimnazjalnej.

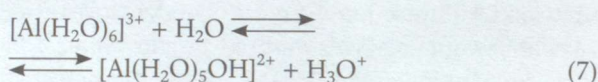
**GRUPA 13: Chlorek glinu ( $\text{AlCl}_3$ )** w roztworze wodnym ulega procesowi dysocjacji:



Ponieważ jest to sól pochodząca od mocnego kwasu i słabej zasady, zachodzi proces hydrolizy kationowej. Zapis tego procesu możemy przedstawić jako:

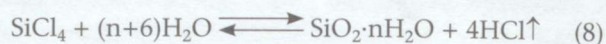


Zapis ten, powszechnie stosowany w praktyce szkolnej jest prawidłowy dla roztworów stężonych, w których widoczne jest wytrącenie osadu wodorotlenku glinu. W przypadku roztworów rozcieńczonych hydrolizę kationu glinu można opisać równaniem o schemacie analogicznym do reakcji (4) [3]:



Niezależnie od tego, czy rozpatrywany jest szczegółowy przypadek roztworu stężonego czy rozcieńczonego, odczyn powstałego roztworu jest kwasowy. Większość jonów metali, np.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , w roztworach wodnych i w krystalicznych hydratách występuje w postaci akwakompleksów. Wodne roztwory soli tych jonów wykazują odczyn kwasowy, co spowodowane jest reakcją deprotonacji skoordynowanych cząsteczek wody (reakcje 4 i 7) [4]. W praktyce szkolnej stosuje się jednak zapis prostszy zobrazowany równaniem 6.

**GRUPA 14: Chlorek krzemu(IV) ( $\text{SiCl}_4$ )** ulega procesowi hydrolizy, w wyniku której powstaje uwodniona krzemionka i chlorowódor:



Powstający chlorowódor rozpuszcza się w wodzie i powstaje kwas chlorowodorowy.

**GRUPA 15: chlorki i tlenochlorki fosforu**

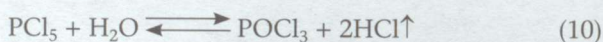
**Chlorek fosforu(III) ( $\text{PCl}_3$ )** – w wyniku procesu hydrolizy chlorku fosforu(III) powstaje kwas fosforowy(III) oraz chlorowódor:



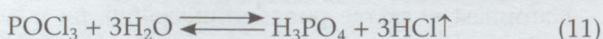
Odczyn roztworu jest zatem kwasowy z powodu obecności jonów  $\text{H}^+$  pochodzących z procesów dysocjacji elektrolitycznej powstałych kwasów (część  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  ulega rozpuszczeniu w wodzie).

**Chlorek fosforu(V) ( $\text{PCl}_5$ )** – hydroliza tej substancji może przebiegać w dwojaki sposób, w zależności od temperatury:

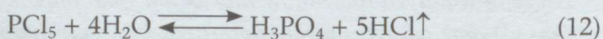
- Na zimno – w wyniku reakcji hydrolizy chlorku fosforu(V) powstaje tlenochlorek fosforu(V) oraz chlorowódor:



Powstały tlenochlorek fosforu(V) wraz ze wzrostem temperatury układu ulega dalszemu procesowi hydrolizy [6]:






- Na gorąco: reakcja hydrolizy chlorku fosforu(V) prowadzi bezpośrednio do otrzymania kwasu fosforowego(V) oraz chlorowodoru [7]:



Odczyn roztworów w obu przypadkach jest kwasowy.

### Doświadczenie 1. Reakcja chlorku krzemu(IV) z wodą

**Sprzęt i odczynniki:** zlewka 25 cm<sup>3</sup>, pipeta Pasteura, uniwersalne papierki wskaźnikowe, woda destylowana, chlorek krzemu(IV)   .

**Opis wykonania:** Do zlewki zawierającej 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej należy dodać około 5 kropli chlorku krzemu(IV). Nad zlewką umieścić zwilżony uniwersalny papierek wskaźnikowy. Skontrolować odczyn roztworu po reakcji.


**Uwaga!** Doświadczenie należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem!

**Obserwacje:** Wydziela się bezbarwny gaz, pod wpływem którego uniwersalny papierek wskaźnikowy zmienia kolor na czerwony. W zlewce powstaje przezroczysty galaretowaty osad.

**Wnioski:** Wydzielający się gaz rozpuszcza się w wodzie obecnej na zwilżonym uniwersalnym papierku wskaźnikowym i tworzy roztwór o odczynie kwasowym, odpowiedzialnym za czerwoną barwę uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Powstającym gazem jest chlorowódor, a widoczny przezroczysty galaretowaty osad to uwodniona krzemionka. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem (8).

### Doświadczenie 2. Reakcja chlorku fosforu(III) z wodą

**Sprzęt i odczynniki:** zlewka 25 cm<sup>3</sup>, pipeta Paustera, uniwersalne papierki wskaźnikowe, woda destylowana,

chlodorek fosforu(III) 

**Opis wykonania:** Do zlewki zawierającej 5 cm<sup>3</sup> wody dodać 5-10 kropeł chlorku fosforu(III). Nad zlewką należy umieścić zwilżony uniwersalny papierek wskaźnikowy. Dodatkowo zbadać odczyn powstałego roztworu za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego.


**Uwaga!** Doświadczenie należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem!

**Obserwacje:** Dodany chlodorek fosforu(III) tworzy krople opadające na dno zlewki, widoczna jest granica faz między wodą a dodaną substancją. Na granicy faz wydzielają się pęcherzyki bezbarwnego gazu, który barwi uniwersalny papierek wskaźnikowy na kolor czerwony. Reakcja przebiega do momentu rozтворzenia kropli, powstały roztwór barwi uniwersalny papierek wskaźnikowy na kolor czerwony.

**Wnioski:** Chlodorek fosforu(III) reaguje z wodą, zachodzi proces hydrolizy. Powstaje roztwór o odczynie kwasowym.

### Doświadczenie 3. Reakcja chlorku fosforu(V) z wodą

**Sprzęt i odczynniki:** zlewka 25 cm<sup>3</sup>, łyżeczka, uniwersalne papierki wskaźnikowe, zimna woda (temp. ok.

10°C), gorąca woda (temp. ok. 60°C), chlodorek fosforu(V) 

**Opis wykonania:** Do dwóch zlewek, w których znajduje się, odpowiednio, zimna woda (może być ochłodzona w lodzie) i woda gorąca, dodać szczyptę chlorku fosforu(V), u wylotu zlewek umieścić zwilżony uniwersalny papierek wskaźnikowy. Po zakończeniu reakcji zbadać odczyn roztworów w probówkach.

**Uwaga!** Doświadczenie należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem!

**Obserwacje:** W zlewce z gorącą wodą zachodzi gwałtowna reakcja chemiczna, obserwujemy wydzielający się bezbarwny gaz. W zlewce z zimną wodą po dodaniu chlorku fosforu(V) obserwujemy opadającą na dno naczynia kroplę białej, gęstej cieczy. Na granicy faz widoczne są powstające pęcherzyki gazu, kropla roztwarza się.

W obu przypadkach uniwersalne papierki wskaźnikowe u wylotu zlewek barwią się na kolor czerwony, a powstałe roztwory mają odczyn kwasowy.

**Wnioski:** Chlodorek fosforu(V) ulega hydrolizie tworząc różne produkty w zależności od temperatury wody. W przypadku wody gorącej produktami hydrolizy jest bezpośrednio kwas fosforowy(V), zgodnie z równaniem (12):



W przypadku wody zimnej produktem pośrednim procesu hydrolizy jest tlenochlodorek fosforu(V), który podczas doświadczenia widoczny jest jako kropla przezroczystej gęstej cieczy – POCl<sub>3</sub>:



Podczas roztwarzania powstałej kropli zachodzi dalszy proces hydrolizy:



Wydzielającym się gazem w obu probówkach jest chlorowódór.

**Doświadczenie 4. Identyfikacja produktów reakcji chlorku fosforu(III) i (V) z wodą**

**Sprzęt i odczynniki:** 2 zlewki na 25 cm<sup>3</sup>, uniwersalne papierki wskaźnikowe, chlorek fosforu(III) 

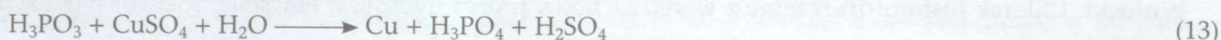
 , chlorek fosforu(V)   , roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) .

**Opis wykonania:** W dwóch zlewkach umieścić po około 5 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu(VI) miedzi(II). Następnie dodać do pierwszej zlewki szczyptę chlorku fosforu(III), a do drugiej szczyptę chlorku fosforu(V).

**Uwaga!** Doświadczenie należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem!

**Obserwacje:** W zlewce nr 1 po dodaniu chlorku fosforu(III), powstające substancje opadają na dno w postaci kropli, wokół której pojawia się ciemnobrunatne zabarwienie, a roztwór po chwili przyjmuje barwę zieloną. W zlewce, do której wprowadzono chlorek fosforu(V) nie zaobserwowano żadnych zmian świadczących o zajściu reakcji chemicznej, roztwór ma barwę niebieską.

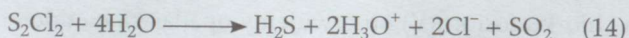
**Wnioski:** Siarczan(VI) miedzi(II) reaguje w charakterystyczny sposób z kwasem fosforowym(III). Widoczne ciemnobrunatne zabarwienie pochodzi od wydzielającej się miedzi [5]. Zapisane w formie niejonowej równanie reakcji ma postać:



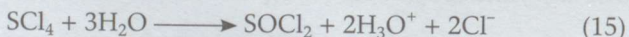
Powstała miedź roztwarza się następnie w obecnej w roztworze mieszaninie kwasów, tworzy się mieszanina związków miedzi na II stopniu utlenienia.

**GRUPA 16: Chlorki i tlenochlorki siarki**

Istnieje wiele związków siarki z chlorem, które można opisać ogólnym wzorem S<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub> (x = 1–8). Najbardziej powszechne to **dichlorek disiarki S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** oraz **tetrachlorek siarki SCl<sub>4</sub>**. Procesy hydrolizy chlorków siarki przebiegają według dość skomplikowanych schematów. Przykładowo hydroliza dichloru disiarki prowadzi do reakcji redoks – dysproporcjonowania siarki i powstania mieszaniny produktów. W uproszczeniu proces ten można opisać równaniem reakcji:



Z kolei produktami reakcji tetrachloru siarki SCl<sub>4</sub> z wodą są chlorek tionylu i kwas solny:

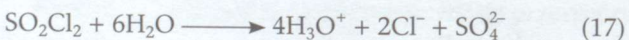


Powstały chlorek tionylu ulega dalszej reakcji z wodą:



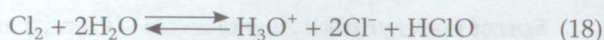
Można zauważyć analogię między schematem hydrolizy SCl<sub>4</sub> i hydrolizy PCl<sub>5</sub> na zimno.

Siarka tworzy również trwałe połączenie z chlorem i tlenem o wzorze SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – chlorek sulfonylu. Związek ten również ulega procesowi hydrolizy:



**GRUPA 17: chlor (Cl<sub>2</sub>)**

Chlor pierwiastkowy jest przedostatnim pierwiastkiem trzeciego okresu. W reakcji z wodą Cl<sub>2</sub> ulega reakcji dysproporcjonowania:



**GRUPA 18:** Argon nie tworzy związków z chlorem.

W tabeli nr 1 zestawiono produkty hydrolizy kolejnych chlorków tworzonych przez pierwiastki należące do trzeciego okresu w układzie okresowym, wraz z występującym w nich typem wiązań i produktami hydrolizy. Pierwiastki w kolejnych okresach wykazują systematyczność w zmianie charakteru chemicznego ich tlenków – od zasadowych przez amfoteryczne do kwasowych. Pewną systematyczność można zaobserwować również rozważając właściwości chlorków.

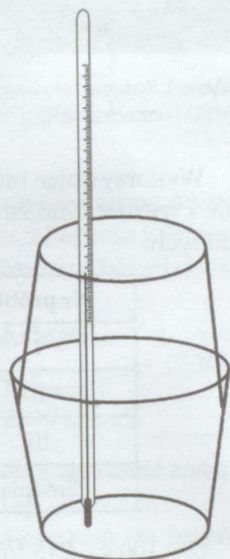
Procesom hydrolizy towarzyszy nie tylko zmiana pH, ale również efekty fizyczne. Przykładowo, przedmiotem badania mogą być efekty termiczne towarzyszące rozpuszczaniu i hydrolizie kolejnych chlorków.

Poniżej przedstawiono przykładowy opis doświadczenia pozwalającego na wyznaczenie entalpii rozpuszczania chlorków metali trzeciego okresu wraz z przykładowym opracowaniem wyników. Doświadczenie to opiera się na pomiarze zmiany temperatury wody podczas rozpuszczania badanej substancji, powinno być zatem przeprowadzane w kalorymetrze. Prosty kalorymetr można wykonać z dwóch termicznych (styropianowych) kubków do kawy. Jeden kubek stanowi reaktor, a drugi należy obciążyć w 2/3 wysokości – będzie on pokrywką kalorymetru. W pokrywce należy wykonać otwór, przez który wprowadzany jest do naczynia termometr (rysunek 1). Podczas badania zmian temperatury w czasie procesu rozpuszczania roztwór należy mieszać poruszając całym naczyniem lub wykonać doświadczenie z wykorzystaniem mieszałki magnetycznego.



Tabela 1. Zestawienie chlorków tworzonych przez pierwiastki trzeciego okresu z produktami ich hydrolizy i wartościami  $pK_a$  [9] powstających kwasów.

Parametry	Numer grupy/badany chlorek						
	1	2	13	14	15	16	17
	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	a) PCl <sub>5</sub> , b) PCl <sub>3</sub>	a) SCl <sub>4</sub> , b) S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
Typ wiązań i różnica elektroujemności $\chi$ wg Paulinga [9]	jonowe $\Delta\chi = 2,23$	jonowe $\Delta\chi = 1,85$	kowalencyjne spolaryzowane $\Delta\chi = 1,55$	kowalencyjne spolaryzowane $\Delta\chi = 1,26$	kowalencyjne spolaryzowane $\Delta\chi = 0,97$	kowalencyjne spolaryzowane $\Delta\chi = 0,58$	kowalencyjne $\Delta\chi = 0$
Produkty końcowe hydrolizy (bez H <sup>+</sup> i Cl <sup>-</sup> )	hydroliza nie zachodzi	[Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> OH] <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O, (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ; $pK_{a1} = 9,86$ )	a) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; $pK_{a1} = 2,15$ b) H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ; $pK_{a1} = 1,50$	a) H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; $pK_{a1} = 1,91$ b) H <sub>2</sub> S; $pK_{a1} = 7,02$	HClO; $pK_{a1} = 7,53$
Odczyn r-ru wodnego	obojętny	bardzo słabo kwasowy	słabo kwasowy	słabo kwasowy	kwasowy	kwasowy	słabo kwasowy



Rys. 1. Schemat budowy kalorymetru do użytku szkolnego [10]

Ciepło reakcji można obliczyć na podstawie równania:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

gdzie:

$m$  – masa wody [g]

$c$  – pojemność cieplna wody = 4,18 [J·K<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>]

$\Delta T$  – wyznaczona zmiana temperatury [K] (temperatura końcowa – temperatura początkowa)

Zmiana temperatury wody wynika z efektu cieplnego reakcji. Wykorzystanie pojemności cieplnej wody zamiast roztworu (bez uwzględniania także pojemności cieplnej kubka) stanowi przybliżenie, które nie ma jednak dużego wpływu na ostateczny rezultat.

Wartość entalpii procesu rozpuszczania wynosi:

$$\Delta H = -Q$$

Wprowadzona w 2009 roku reforma polskiego systemu oświaty wraz z opracowanymi nowymi pod-

stawami programowymi [12] kładzie duży nacisk na wykorzystanie doświadczenia jako jednej z głównych metod nauczania, dzięki czemu uczeń zdobywa wiedzę w sposób badawczy i samodzielny. Przedstawione powyżej doświadczenia mogą być wykonywane przez uczniów według podanego przepisu - proces nauczania w formie ukierunkowanego dociekania naukowego (ang. *guided inquiry*) [13]. Alternatywnie nauczyciel może przedstawić uczniom jedynie metodę pomiaru i pozostawić możliwość wyboru i sformułowania pytania badawczego, hipotezy, doboru zmiennych oraz przygotowania planu postępowania eksperymentalnego. Takie podejście nazywane jest otwartym dociekaniami naukowym (ang. *open inquiry*) [13].

Opisane powyżej Doświadczenie 5 może być elementem eksperymentu, w którym uczeń wyznacza zależność energii sieci jonowej od, np. ładunku kationu dla chlorków metali trzeciego okresu. Energię (entalpię) sieci definiuje się jako ilość energii (entalpii), którą należy dostarczyć, by jeden mol substancji jonowej przekształcić w jony w nieskończonej odległości od siebie [5] czyli w stanie gazowym. Wartości energii i entalpii sieci różnią się o człon wynikający z pracy zmiany objętości w powyższym procesie [14]. W temperaturze pokojowej różnica ta (rzędu RT) jest niewielka i w ujęciu szkolnym można uznać równoważność tych dwóch parametrów. Takie uproszczenie zostało zastosowane w dalszej części niniejszego artykułu.

W celu teoretycznego wyznaczenia wartości entalpii sieci można wykorzystać przedstawiony na rysunku 2 cykl termochemiczny:

Przedstawiona na diagramie entalpia hydratacji jest definiowana jako efekt energetyczny towarzyszący wprowadzeniu jednego mola jonów określonego rodzaju z fazy gazowej do roztworu. Wartości entalpii

### Doświadczenie 5. Wyznaczanie entalpii rozpuszczania chlorku magnezu

**Sprzęt i odczynniki:** kalorymetr zrobiony z kubków polistyrenowych (Rysunek 2), zlewka na 150 cm<sup>3</sup>, szkiełka zegarkowe, waga, łyżeczki, termometr, stoper, nożyczki, mieszadło magnetyczne (opcjonalnie), bezwodny chlorek magnezu.

**Opis wykonania:**

1. Odważyć 9,5 g (0,1 mola) chlorku magnezu.
2. Zbudować kalorymetr.
3. Odważyć w naczyniu kalorymetru (kubku styropianowym) 100 g wody destylowanej.
4. Zamknąć kalorymetr (opcjonalnie wprowadzić mieszadło).
5. Zmierzyć temperaturę wody (zaczekać, aż temperatura się ustabilizuje).
6. Dodać chlorek magnezu do wody, możliwie szybko zamknąć kalorymetr.
7. Zapisywać wartość temperatury co 5 s lub w przyjętych odstępach czasowych. (opcjonalnie wykorzystać termometr pozwalający na elektroniczny zapis zmian temperatury w zadanych odstępach czasu). Pomiar prowadzić przez 5 minut.
8. Wykonać serie powtórzeń do otrzymania 3 zbieżnych wyników.

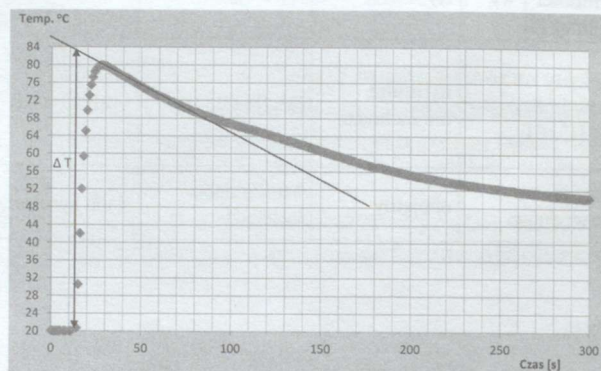
**Uwaga!** Doświadczeniu należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem!

**Obserwacje:** Po dodaniu chlorku magnezu do wody temperatura układu wzrosła.

**Przykładowe wyniki i ich opracowanie:**

Podczas doświadczenia zapisywana jest zależność temperatury roztworu (wody) w czasie. Błędy pomiaru temperatury wynikające z wymiany ciepła z otoczeniem pozwala zminimalizować metoda graficznej analizy wyników przedstawiona na Wykresie 1. Na otrzymaną serię danych naniesiono prostą styczną, która została ekstrapolowana do czasu zerowego, oznaczającego moment zmieszania substancji. Zmianę temperatury podczas procesu wyznaczono jako różnicę między temperaturą początkową a temperaturą wskazaną przez dopasowaną prostą dla  $t = 0$ . Metodę tę stosuje się gdy zmiana temperatury następuje w sposób gwałtowny, a co za tym idzie początkowo

pojawiają się znaczne straty ciepła (duża ilość ciepła jest absorbowana przez kalorymetr i emitowana do otoczenia). Procedura ta przynajmniej częściowo rekompensuje początkowe straty ciepła. Wyniki uzyskane przez ucznia pracującego podczas lekcji pod nadzorem autora.



Wykres 1. Graficzna metoda wyznaczania zmiany temperatury podczas pomiaru. Próbka I - rozpuszczanie 9,5 g chlorku magnezu.

Wykorzystując metodę przedstawioną na Wykresie 1 wyznaczono zmiany temperatur dla trzech serii danych:

Nr próbki	$\Delta T (\pm 2^\circ\text{C})$
I	62
II	63
III	63
Średnia	63

$$Q = 100 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g}) \cdot 63 \text{ K} = 26334 \text{ J} = 26 \text{ kJ}$$

Przeliczając na 1 mol  $\text{MgCl}_2$ :

$$Q = 260 \text{ kJ/mol}$$

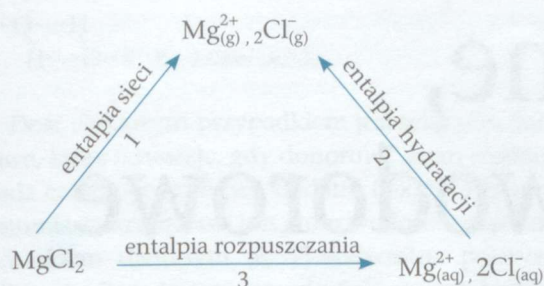
$$\Delta H = -260 \text{ kJ/mol}$$

**Wnioski:** Proces rozpuszczania chlorku magnezu to proces egzotermiczny, w wyniku którego wydzielają się 260 kJ/mol ciepła, tak więc entalpia rozpuszczania chlorku magnezu wynosi:  $-260 \text{ kJ/mol}$ . (Wartość literaturowa:  $-159 \text{ kJ/mol}$  [11].)

hydratacji można znaleźć w literaturze [5]. Entalpia rozpuszczania to efekt energetyczny związany z rozpuszczeniem 1 mola danej substancji w nieskończonej ilości rozpuszczalnika. Wartości entalpii rozpuszczania mogą zostać wyznaczone eksperymentalnie, tak jak to przedstawiono w doświadczeniu 5.

Stosując prawo Hessa i cykl termochemiczny przedstawiony na rys. 2, można obliczyć entalpię sieci:

Entalpia sieci =  
 = Entalpia rozpuszczania – Entalpia hydratacji  
 Zatem, opierając się na wynikach eksperymentu uczniowskiego pozwalającego na wyznaczenie entalpii rozpuszczania i na wartościach literaturowych entalpii hydratacji, można w łatwy sposób wyznaczyć wartość entalpii sieci krystalicznej chlorku magnezu oraz, analogicznie, dla innych chlorków trzeciego okresu.



Rys 2. Cykl termochemiczny opisujący zależność między entalpią sieci, entalpią hydratacji i entalpią rozpuszczania dla  $\text{MgCl}_2$

Tabela 2. Wartości literaturowe entalpii hydratacji wybranych jonów [5]

Jon	$\Delta H_{\text{hyd}}$ [kJ/mol]
$\text{Na}^+$	-422
$\text{Mg}^{2+}$	-1954
$\text{Al}^{3+}$	-4665
$\text{Cl}^-$	-351

Entalpia hydratacji danej soli stanowi sumę niezależnych od siebie entalpii hydratacji kationu i anionu z uwzględnieniem współczynników stechiometrycznych.

Obliczenie energii sieci kryształu  $\text{MgCl}_2$ :

$$\Delta H_{\text{sieci}}(\text{MgCl}_2) = \Delta H_{\text{rozpuszczania}} - \Delta H_{\text{hydratacji}} = -260 - (-1954 + 2 \cdot (-351)) = 2396 \text{ kJ/mol}$$

Otrzymany wynik wykazuje dobrą zgodność z wartością literaturową: 2540 kJ/mol [15].

Entalpia sieci jest dodatnia, co oznacza, że proces niszczenia sieci wymaga dostarczenia energii, a proces odwrotny – tworzenia sieci związany jest zatem z uwolnieniem takiej samej ilości energii. Wartość entalpii sieci jest tym większa, im silniejsze oddziaływania występują pomiędzy jonami w kryształach. W przypadku tego samego anionu można stwierdzić, że jest ona tym większa, im większy jest ładunek kationu oraz mniejszy jego promień.

## Pigmenty zamiast sadzy

W wyniku pochłaniania energii promieniowania elektromagnetycznego, ciemne powierzchnie – wystawione na działanie promieni słonecznych – rozgrzewają się mocniej niż jasne. Jednak w wypadku tablicy rozdzielczej ciemne powierzchnie sprawdzają się znacznie lepiej niż jaśniejsze kolory, bo redukują do minimum refleksy świetlne, odbijające się na przedniej szybie. Aby ograniczyć nagrzewanie się wnętrza poprzez ciemną tablicę rozdzielczą, Volkswagen zamierza wprowadzić do samochodów tablicę rozdzielczą, która odbija promieniowanie podczerwone, odpowiedzialne w znacznym stopniu za nagrzewanie się powierzchni. Dlatego do barwienia nowej powierzchni kokpitu, zwanej Slush, wykorzystuje się specjalne pigmenty zamiast stosowanej normalnie sadzy. Podczas gdy sadza pochłania całe promieniowanie słoneczne (LUV + VIS + NIR), zastosowana w tym wypadku pigmentacja z tlenków metali w znacznym stopniu odbija dolny zakres promieniowania podczerwonego (NIR).

Jak widać zagadnienie hydrolizy nie ogranicza się tylko do reakcji nieorganicznych soli i niektórych związków organicznych z wodą. Temat ten jest znacznie bardziej rozbudowany, co stwarza możliwości do prezentacji wielu interesujących doświadczeń chemicznych, a nawet samodzielnej pracy eksperymentalnej uczniów. Mnogość zagadnień i obserwowanych efektów, a co za tym idzie potencjalnych problemów badawczych, które mogą stać się przedmiotem dociekania przez uczniów sprawia, że temat ten może być z powodzeniem wykorzystany przez nauczycieli którzy pragną podczas lekcji wdrożyć metodę samodzielnego dociekania wiedzy czy metodę projektów.

Kinga Orwat, Paweł Bernard\*, Karol Dudek  
Zakład Dydaktyki Chemii UJ  
\*pawel.bernard@uj.edu.pl

### Literatura:

- [1] A.D. McNaught i A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology – Gold Book*, 2. ed., Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [2] S.G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry: the Synthesis, Reactions, Properties, and Applications of Coordination Compounds*, vol. 3. Main Group and Early Transition Elements, Oxford; New York; Beijing: Pergamon Press, 1989.
- [3] P. Bernard, K. Orwat, K. Dudek, *O hydrolizie soli*, „Chemia w Szkole”, nr 6, s. 22–25, 2014.
- [4] A. Reizer, *Ćwiczenia z podstaw chemii i analizy jakościowej*, Kraków, Wydawnictwo UJ, 1996.
- [5] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, wyd. 6., red., Warszawa: PWN, 2010.
- [6] A. Anderson, W.R. Ashurst, *Interfacial water structure on a highly hydroxylated silica film*, *Langmuir*, t. 25 (19), s. 11549–54, 2009.
- [7] G.L. Birley, H.A. Skinner, *Heat of hydrolysis of phosphorus pentachloride, and heat of formation of aqueous orthophosphoric acid*, *Transactions of the Faraday Society*, nr 64, s. 3232–3234, 1968.
- [8] M.J. Carrell, *The Mechanism of the Hydrolysis of Chlorine*, *Journal of the American Chemical Society*, t. 68 (9), s. 1692–1694, 1946.
- [9] W. Mizerski, *Tablice chemiczne*, Warszawa, Wydawnictwo Adamantan, 2013.
- [10] P. Bernard, *Szkolny eksperyment ilościowy – termochemia, część 1*, *Niedziałki*, nr 4, s. 79–86, 2010.
- [11] H. Jahn, G. Wolf, *The Enthalpy of Solution of  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Water at 25°C. The Integral Molar Enthalpy of Solution*, *Journal of Solution Chemistry*, t. 22(11), s. 983–994, 1993.
- [12] Podstawa programowa z komentarzami, t. 5. Edukacja przyrodnicza w szkole podstawowej, gimnazjum i liceum.
- [13] P. Bernard, A. Białas, P. Broś, T. Ellermeijer, E. Kędzierska, M. Krzeczowska, I. Maciejowska, E. Odrowąż, E. Szostak, *Podstawy metodologii IBSE, w: Nauczanie przedmiotów przyrodniczych kształtujące postawy i umiejętności badawcze uczniów*. Kraków, Uniwersytet Jagielloński, 2012.
- [14] J. Clark, 2013. [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/physical/energetics/lattice.html>.
- [15] Chemistry data booklet, Cardiff, United Kingdom: International Baccalaureate Organization (UK), 2014.

Zachowując czarny odcień tablicy rozdzielczej, inżynierowie uzyskali znacznie mniejsze nagrzewanie się jej powierzchni. Wyraźnie obniża to temperaturę we wnętrzu auta. Pozytywnymi efektami obniżenia temperatury są poprawa komfortu we wnętrzu samochodu oraz krótszy czas schładzania kabiny przez klimatyzację. Mniejsze zużycie energii przez klimatyzację obniża emisję  $\text{CO}_2$  i przedłuża zasięg modeli elektrycznych i hybrydowych (pracujących w trybie elektrycznym).



# Znane i nieznanne, czyli wiązania wodorowe i halogenowe

Nie ulega wątpliwości, że wiązania wodorowe i halogenowe są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania naszego organizmu, jednakże bardzo złożone w swej istocie.

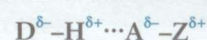
Leszek Ruchomski

„S tany skupienia są makroskopowym, bardzo przekonującym przejawem występowania oddziaływania międzycząsteczkowego, którym się posługujemy w celu wyjaśnienia różnych zjawisk chemicznych i fizycznych, a także różnych właściwości zbioru cząstek” [1]. Przyniesiony cytat może posłużyć jako wstęp i zachęta do pogłębienia wiedzy na temat niekwalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych. W artykule przedstawione są dwa typy oddziaływań: dobrze znane wiązanie wodorowe oraz mniej znane wiązanie halogenowe.

## Wiązanie wodorowe

Zgodnie z definicją IUPAC, podaną w 2011 roku, wiązanie wodorowe (oddziaływanie wodorowe) jest oddziaływaniem przyciągającym pomiędzy atomem wodoru z cząsteczki D-H oraz anionem lub atomem A, który może stanowić fragment cząsteczki A-Z. Atom D ma charakter bardziej elektroujemny od atomu wodoru [2], co powoduje powstanie trwałego momentu dipolowego. Moment dipolowy jest miarą przesunięcia wiążącej pary elektronowej, czyli wielkością wektorową. Jednostką momentu dipolowego w układzie SI jest kulomb-metr [C·m], a dawną jednostką jest debaj [D]:  $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  [3]. W naszych rozważaniach należy jednocześnie rozróżnić dwa pojęcia „donor/akceptor wiązania” oraz „donor/akceptor elektronów”. Cząsteczka D-H jest **donorem wiązania wodorowego**, natomiast A jest **akceptorem wiązania wodorowego**, który nie ogranicza się tylko do wolnej pary elektronów na atomie (anionie) A lub wiązania  $\sigma$  w cząsteczce A-Z [2]. **Donorem elektronów** jest A (A-Z), natomiast **akceptorem elektronów** D-H [4]. W celu lepszego zobrazowania przedstawionych informacji na Schemacie 1

przedstawiono ten typ oddziaływania, w którym trzy kropki wskazują wiązanie wodorowe.



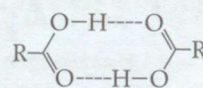
Schemat 1. Wiązanie wodorowe

W Rekomendacji IUPAC [2] czytamy o przejawach występowania wiązania wodorowego, są to między innymi:

- atomy D i H są kowalencyjnie związane ze sobą, wiązanie to jest spolaryzowane, a energia wiązania  $H\cdots Y$  wzrasta wraz ze wzrostem elektroujemności atomu D,
- im bardziej kąt wiązania  $D-H\cdots Y$  jest zbliżony do wartości  $180^\circ$ , tym wiązanie jest silniejsze.

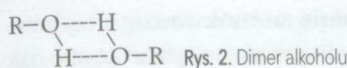
Historycznym kryterium jest odległość pomiędzy atomami D i A, mniejsza niż ich suma promieni van der Waalsa. Ta empiryczna obserwacja jest prawdziwa tylko dla silnych wiązań wodorowych i z tego powodu jest obecnie niezalecana [2].

Należy zaznaczyć, że obecność samego atomu wodoru nie determinuje wystąpienia wiązania wodorowego; oddziaływania arenów z węglowodorami alifatycznymi ( $Aren\cdots CH_4$ ), jak również pomiędzy węglowodorami alifatycznymi ( $C_2H_6\cdots C_2H_6$ ) nie należą do oddziaływań wodorowych [2]. Przykład wiązania wodorowego przedstawiono na Rys. 1.



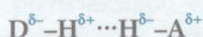
Rys. 1. Dimer kwasu karboksylowego

Często występującym podtypem jest podwójne wiązanie wodorowe. W tym atom nie-wodorowy donora jest równocześnie atomem akceptorowym drugiego wiązania wodorowego, w którym występuje oddziaływanie wiążące [5]. Do tej grupy należą wiązania wodorowe w alkoholach. Na Rys. 2 przedstawiono podwójne wiązanie wodorowe w dimerze alkoholu.



Rys. 2. Dimer alkoholu

Dość ciekawym przypadkiem jest wiązanie diwodorowe, które powstaje, gdy donorowy atom wodoru posiada cząstkowy ładunek dodatni (jak na Schemacie 1), natomiast akceptorem jest atom wodoru z cząstkowym ładunkiem ujemnym [6, 7] (odwrotna polaryzacja). Wiązanie diwodorowe przedstawione zostało na Schemacie 2. Najczęściej spotykanymi atomami nie-wodorowymi akceptora są metale przejściowe oraz borowce [4].



Schemat 2. Wiązanie diwodorowe

## Energia wiązania wodorowego

Wartość energii wiązań wodorowych jest zróżnicowana: najslabsze zaobserwowane wiązania wodorowe mają energię rzędu kilku kJ/mol, natomiast energia najsilniejszych oddziaływań wodorowych wynosi około 170 kJ/mol dla układu  $\text{HF}_2$  [8], co tłumaczy występowanie wodorofluorków sodu, potasu, czy amonu. Średnia energia wiązania  $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A}$  wynosi 20 kJ/mol, gdy  $\text{D}$ ,  $\text{A} = \text{N}$ ,  $\text{O}$  lub  $\text{F}$  [3]. Bardziej szczegółowe dane [4] są zamieszczone w Tabeli 1, z uwzględnieniem energii, kąta wiązania oraz odległości pomiędzy atomem wodoru i atomem akceptora ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Przedstawiony podział na wiązania silne, średniej energii oraz słabe jest oczywiście umowny i może się różnić w zależności od autorów różnych opracowań. Zaprezentowane dane mogą budzić pewne niezrozumienie z uwagi na fakt, że wiązania o średniej energii znajdują się w przedziale od 17–63 kJ/mol, natomiast silne zaczynają się od 59 kJ/mol. Należy jednak zdać sobie sprawę z tego, że sama energia nie determinuje energii wiązania i należy uwzględnić inne parametry, jak chociażby wartość kąta pomiędzy donorem i akceptorem (dla wiązań silnych odchylenie od kąta półpełnego wynosi  $5^\circ$ , a dla wiązań o średniej energii może dochodzić aż do  $50^\circ$ ) oraz odległość pomiędzy donorem i akceptorem wiązania.

## Znaczenie wiązania wodorowego

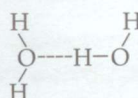
Wiązanie wodorowe jest szeroko omawiane w szkole średniej i na studiach. Niezależnie od rodzaju studiów są one dyskutowane na chemii organicznej, biochemii i chemii makromolekularnej, więc zamieszczyć tylko kilka kluczowych informacji.

$\text{H}_2\text{O}$  wrze w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ , a krzepnie w temperaturze  $0^\circ\text{C}$  (pod ciśnieniem 1 atmosfery), a w temperaturze pokojowej występuje jako ciecz (pod ciśnieniem zbliżonym do 1 atmosfery). Fakty te znane są wszystkim, ale dlaczego woda nie jest gazem w temperaturze pokojowej?

Tabela 1. Wybrane wartości energii wiązań wodorowych

Rodzaj wiązania	Silne	Średnie	Słabe
Energia oddziaływania [kJ/mol] [8]	>59	17–63	0–17
Odległość $\text{H} \cdots \text{A}$ [Å]	1,2–1,5	1,5–2,2	2,2–3,2
Kąt $\text{D}-\text{H} \cdots \text{A}$ [°]	175–180	130–180	90–150
Przykłady	$\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$ $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{N}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}^+$	$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$	$\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ $\text{P}-\text{H} \cdots \text{O}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \pi$ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{H}$

Wynika to z obecności wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ , których energia, w temperaturze  $25^\circ$ , wynosi 23,3 kJ/mol [9]. Na Rys. 3



Rys. 3. Dimer wody

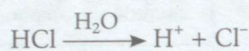
przedstawiono wiązanie wodorowe pomiędzy dwiema cząsteczkami wody, jednakże należy pamiętać, że cząsteczki wody mają tendencje do tworzenia większych asocjatów. Atom tlenu w jednej cząsteczce wody jest w stanie wytworzyć dwa wiązania wodorowe z dwiema innymi cząsteczkami wody. Porównując wodę z siarkowodorem ( $\text{H}_2\text{S}$ ) stwierdzamy, że  $\text{H}_2\text{S}$  jest gazem w temperaturze pokojowej, pomimo, że jego masa molowa jest niemal dwa razy większa od masy molowej wody. Porównanie tych dwu związków zestawiono w Tabeli 2. Ze względu na różną elektroujemność wodoru i siarki również powstaje trwały moment dipolowy, ale jest on znacznie mniejszy niż dla wody, ponieważ tlen jest bardziej elektroujemny i w ten sposób woda wytwarza silniejsze wiązanie wodorowe niż siarkowodór ( $\text{S}-\text{H} \cdots \text{S}$ ). Z tych przyczyn siarkowodór w temperaturze pokojowej unosi się jako gaz o specyficznym, drażniącym zapachu, podczas gdy woda jest nadal cieczą.

Tabela 2. Porównanie właściwości  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{H}_2\text{O}$

Parametr	Związek	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$
Masa molowa [g/mol]		34,08	18,02
Elektroujemność wodoru*		2,20	2,20
Elektroujemność drugiego atomu*		2,58	3,44
Różnica elektroujemności		0,38	1,24
Moment dipolowy [D]		0,97	1,85
* elektroujemność wg skali Paulinga			

Dużo problemów również nastęrcza uczniom zrozumienie procesu dysocjacji elektrolitycznej, szczegól-

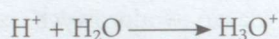
nie występowanie kationu  $H^+$  w roztworze wodnym. Przykładem jest dysocjacja kwasu chlorowodorowego:



lub autodysocjacja wody:



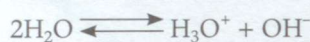
W zapisach tych nie ma nic złego, dopóki pamiętamy, że stanowią pewne uproszczenia, ponieważ **proton nie występuje w roztworze wodnym** (jest natomiast otrzymywany między innymi w reakcjach jądrowych). Można te reakcje zapisać w sposób bardziej realistyczny:



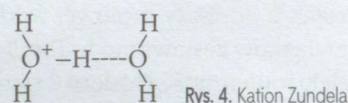
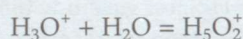
sumarycznie:



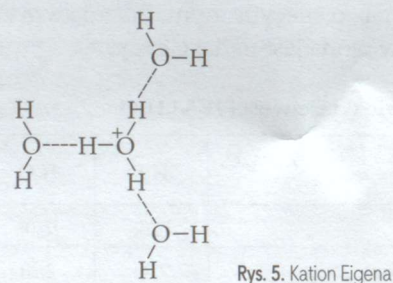
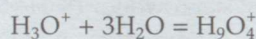
oraz autodysocjacja wody:



Pojawia się pytanie: Skoro cząsteczki wody tworzą wiązanie wodorowe to, czy jon hydroniowy występuje jako indywidualum  $H_3O^+$ ? Otóż, w roztworach wodnych proton jest jeszcze bardziej hydratowany przez cząsteczki wody. Występuje w postaci **kationu Zundela** (Rys. 4), który powstaje w reakcji:



Dalsze hydratowanie jonu hydroniowego prowadzi do **kationu Eigena** (Rys. 5), który powstaje w reakcji:



Występowanie obu tych kationów jest spowodowane obecnością wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody oraz jonem hydroniowym, a zapisywanie protonu roztworze wodnym w postaci kationu stanowi duże uproszczenie.

Wiązanie wodorowe, zwane w biochemii mostkiem wodorowym, występuje również w DNA i RNA, są odpowiedzialne za strukturę drugorzędową białek, czyli

przestrzenne rozmieszczenie aminokwasów. Przyjmując białko lub DNA za jedną makrocząsteczkę można powiedzieć, że są to wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (wiązania pomiędzy atomami tej samej cząsteczki). Dzięki obecności tego oddziaływania komplementarne pary zasad łączą się ze sobą w sposób przedstawiony na Schemacie 3, gdzie: A – adenina, U – uracyl, T – tymina, G – guanina, C – cytozyna.

**Wiązanie wodorowe w DNA:**

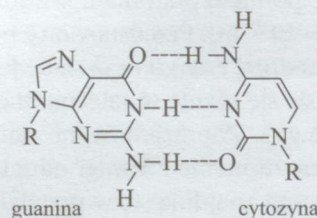
A ... T  
T ... A  
G ... C  
C ... G

**Wiązanie wodorowe w RNA:**

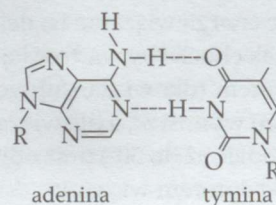
A ... U  
U ... A  
G ... C  
C ... G

Schemat 3. Komplementarne pary zasad DNA i RNA

W celu lepszego zobrazowania wiązań wodorowych pomiędzy komplementarnymi zasadami w nośniku informacji genetycznej na Rys. 6 przedstawiano wiązanie między cząsteczkami guaniny i cytozyny – powstają trzy wiązania wodorowe. Na Rys. 7 przedstawiono wiązanie między cząsteczkami adeniny i tyminy – powstają dwa wiązania wodorowe (podobnie jak pomiędzy cząsteczkami adeniny i uracylu w RNA). Na przedstawionych strukturach „R” oznacza resztę deoksyrybozy z azotanem (V), czyli szkielet DNA.



Rys. 6. Wiązania wodorowe pomiędzy guaniną i cytozyną



Rys. 7. Wiązania wodorowe pomiędzy adeniną i tyminą

**Wiązanie halogenowe**

W szkole średniej całkowicie pomijany jest temat wiązania halogenowego. Na studiach także nieczęsto omawiany jest ten rodzaj oddziaływania. Z tych powodów powstała ta część niniejszego artykułu.

Definicja wiązania halogenowego (oddziaływania halogenowego) przedstawiona przez IUPAC w 2013 roku [10] podje, że jest to oddziaływanie, które występuje pomiędzy **donorem wiązania halogenowego D-X** a **akceptorem wiązania A**. Akceptor A może sta-

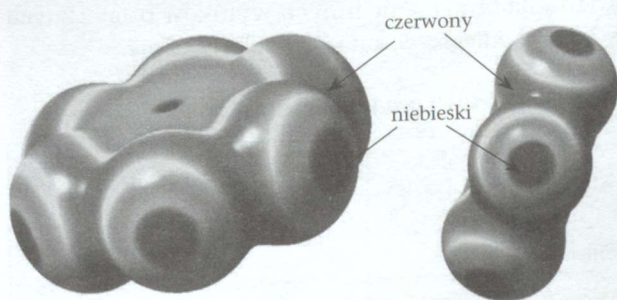
nowić fragment cząsteczki A-Z, natomiast X to atom 17. grupy układu okresowego. Typowe wiązanie halogenowe przedstawia Schemat 4, gdzie trzy kropki wskazują wiązanie halogenowe.



Schemat 4. Wiązanie halogenowe

Z trudem jednak sobie wyobrazić, że atomy 17. grupy układu okresowego posiadają cząstkowy ładunek dodatni. Kojarzą się bowiem z najbardziej elektroujemnymi pierwiastkami całego układu (niezależnie od rozważanej skali elektroujemności), zachowują się jak pierwiastki „bogate w elektrony” (nukleofile), więc tworzą przyciągające oddziaływania z atomami „ubogimi w elektrony” (elektrofilami). Funkcjonowanie halogenów jako akceptorów wiązania wodorowego jest sztandarowym przykładem oddziaływania wodorowego. Możliwa jest również sytuacja odwrotna: atomy halogenu mogą również funkcjonować jako „ubogie w elektrony” (elektrofile) i tworzyć oddziaływania z atomami „bogatymi w elektrony” (nukleofilami) [10].

Atomy halogenów wykazują anizotropową (zależną od kierunku) gęstość elektronową w różnych związkach i w różnym środowisku [11]. Okazuje się, że ładunek ujemny nie jest równomiernie rozmieszczony na powierzchni atomu halogenu i powstaje miejsce o cząstkowym ładunku dodatnim. Obszar ten znajduje się na końcu wiązania  $\sigma$  halogen-inny atom i nosi nazwę **dziury**  $\sigma$  (sigma), z języka angielskiego:  $\sigma$ -hole. Lepsze zrozumienie tego faktu ułatwi Rys. 8 (materiały własne). Przedstawia on mapę potencjału elektrostatycznego cząsteczki heksabromobenzenu wymodelowanej przy użyciu teorii funkcjonału gęstości – DFT. Kolorem czerwonym zaznaczony został ujemny potencjał elektrostatyczny, którego wartość wynosi  $-26,3$  kJ/mol, natomiast kolorem niebieskim dodatni potencjał elektrostatyczny, którego wartość wynosi  $76,9$  kJ/mol.

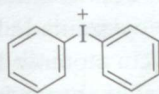


Rys. 8. Mapa potencjału elektrostatycznego heksabromobenzenu

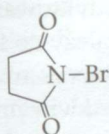
Do donorów wiązania halogenowego (D-X) należą, między innymi [10]:

- homoatomowe cząsteczki halogenu:  $I_2$ ,  $Cl_2$  oraz heteroatomowe cząsteczki halogenu:  $ICl$ ,  $ClF$ ,

- halogenoalkany:  $CBr_4$ ,  $CHI_3$ ,
- halogenowe pochodne aromatyczne oraz halogenowe pochodne heteroaromatyczne: jodobenzen, halogenowe kationy pirydyniowe,
- 1-halogenoalkiny: diiodoetylen,
- kationy halogenowe: kation difenylojodoniowy (Rys. 9), kation difenylobromoniowy, halogenoimidy: N-bromoimid kwasu bursztynowego (N-bromo-sukcynoimid), przedstawiony na Rys. 10, N-jodoimid kwasu bursztynowego (N-jodosukcynoimid).



Rys. 9. Kation difenylojodoniowy



Rys. 10. N-bromoimid kwasu bursztynowego (NBS)

Akceptorami wiązania halogenowego (A-Z) są między innymi [10]:

- 1) atomy posiadające wolną parę elektronową: azot w pirydynie lub tlen w grupie karbonylowej,
- 2) wiązanie typu  $\pi$ : wiązanie podwójne lub potrójne, ugrupowanie aromatyczne,
- 3) aniony: aniony halogenkowe, aniony zawierające atomy tlenu.

Obserwacje świadczące o występowaniu wiązania halogenowego, podane w Rekomendacji IUPAC z 2013 roku [10], to między innymi:

- a) międzatomowe odległości pomiędzy X i atomu A stają się mniejsze niż suma promieni van der Waalsa (przykłady zestawiono w Tabeli 4),
- b) długość wiązania kowalencyjnego w cząsteczce D-X, która jest związana oddziaływaniem halogenowym zwykle wzrasta w stosunku do niezwiązanej cząsteczki D-X,
- c) kąt wiązania D-X...Y jest zbliżony do  $180^\circ$ ,
- d) energia wiązania halogenowego maleje ze wzrostem elektroujemności halogenu,
- e) siły biorące udział w tworzeniu wiązania halogenowego są przede wszystkim elektrostatyczne,
- f) widma absorpcji UV-Vis donora wiązania halogenowego (D-X) zwykle przesuwają się w stronę krótszych długości fali, względem cząsteczki niezwiązanej oddziaływaniem halogenowym D-X,
- g) analiza topologii gęstości elektronowej i jej przesunięcia obrazuje ścieżkę wiązania pomiędzy atomami X i A.

Obecność atomu elektronoakceptorowego powoduje „wyciągnięcie” elektronów i powstanie większego obszaru o dodatnim potencjale na atomie donora wiązania halogenowego (X). Szczególne przypadki dotyczą cząsteczek:  $CF_3I$ ,  $CF_3Br$ ,  $CF_3Cl$ , w których obecność atomów fluoru powoduje powstanie znacznie

większych dziur  $\sigma$  niż w związkach, gdzie atomy fluoru zastąpione są atomami wodoru:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ . W przypadku braku obecności atomów elektronoakceptorowych, czyli w tym przypadku atomów fluoru, cząsteczka  $\text{CH}_3\text{Cl}$  nie wytwarza wiązania halogenowego, ze względu na brak dziury  $\sigma$  [11]. Konieczność występowania dziury  $\sigma$  na atomie halogenu uczestniczącego w wiązaniu halogenowym była przyczyną propozycji zmiany terminu „wiązanie halogenowe” na „odziaływanie dziury  $\sigma$ ” [12].

Rekomendacja IUPAC odnośnie do wiązania halogenowego z roku 2009 [13] podaje, że wiązania halogenowe mogą tworzyć wszystkie z pięciu atomów 17. grupy układu okresowego, czyli fluor, chlor, brom, jod i astat. Wymienienie astatu zdaje się być podyktowane zwykłą ostrożnością. Faktem jest, że astat należy do 17. grupy układu okresowego, jednakże wykazuje również właściwości metaliczne i jest pierwiastkiem promieniotwórczym o czasie połowicznego rozpadu 5–8 godzin (w zależności od izotopu). W ostatniej definicji wiązania halogenowego przedstawionej przez IUPAC w 2013 roku [10] nie ma już zapisu z roku 2009 odnośnie do pierwiastków, które mogą tworzyć wiązanie halogenowe, choć w domyśle są to fluorowce. Większą dyskusję budziło pytanie: Czy fluor może tworzyć wiązania halogenowe? Jak wskazano wcześniej fluor jest atomem elektronoakceptorowym, który „wyciągając elektrony” powoduje powstanie większego obszaru o cząstkowym ładunku ujemnym, ale spór [11] dotyczył występowania dziury  $\sigma$  na atomie fluoru. Grupa naukowców [14] wykazała, że **fluor również może tworzyć wiązania halogenowe**, jednakże zdarza się to bardzo rzadko i występuje w specyficznych związkach, np.  $\text{CH}_3\text{-OF}$ .

## Energia wiązania halogenowego

Energia odziaływań halogenowych jest zazwyczaj niewielka i odpowiada na ogół słabym wiązaniom wodorowym [15] (Tabela 1). Znane są również (spora-dyczne) przypadki, kiedy wartość energii wiązania halogenowego może dochodzić do 33,5 kJ/mol [11], wartość ta jest większa od energii wiązania wodorowego w wodzie. Dokładniejsze wartości energii wiązań halogenowych, odległości  $\text{X}\cdots\text{D}$  oraz kąty wiązań, obliczone metodami chemii teoretycznej, zestawiono w Tabeli 3 [16, 17, 18]. Jak podano wcześniej, przytaczając Rekomendację IUPAC [13]: energia wiązania halogenowego maleje ze wzrostem elektroujemności halogenu. Oznacza to, że energia wiązania maleje w szeregu:

jod > brom > chlor > fluor.

Wzrost energii wiązania wynika z większego obszaru dodatniego [11] oraz rozmiaru atomu halogenu. Różnica w kącie pomiędzy atomem halogenu

a akceptorem wynosząca  $25^\circ\text{--}30^\circ$  względem  $180^\circ$  powoduje zmniejszenie energii wiązania aż o 50% wartości maksymalnej dla danego układu: donator – akceptor wiązania. Różnica  $40^\circ$  powoduje brak odziaływania halogenowego [19]. Można zatem stwierdzić, że wiązanie halogenowe w większej mierze zależy od kąta wiązania niż ma to miejsce w przypadku wiązania wodorowego. Zaprezentowane w Tabeli 1 dane podają, że wodorowe wiązanie słabe dotyczy układów, w których kąt wiązania znajduje się w granicach  $90^\circ\text{--}150^\circ$ , co stanowi większą różnicę względem kąta półpełnego ( $180^\circ - 90^\circ = 90^\circ$ ) niż w wiązaniach halogenowych, które przy różnicy  $40^\circ$  nie powstają.

Tabela 3. Wybrane wartości wiązań halogenowych

Wiązanie	Energia wiązania [kJ/mol]	Odległość X...O [Å]	Kąt (C-X...O) [°]
$\text{H}_3\text{C-Cl}\cdots\text{O=}$	4,9	3,26	166,8
$\text{H}_3\text{C-Br}\cdots\text{O=}$	7,1	3,29	171,2
$\text{H}_3\text{Cl}\cdots\text{O=}$	9,7	3,30	172,9
Ph-Br...acetone	12,4	3,10	178,9
Ph-Cl...MAA	5,4	3,08	173,6
Ph-Br...MAA	10,0	3,03	173,6
Ph-I...MAA	14,5	3,08	173,6

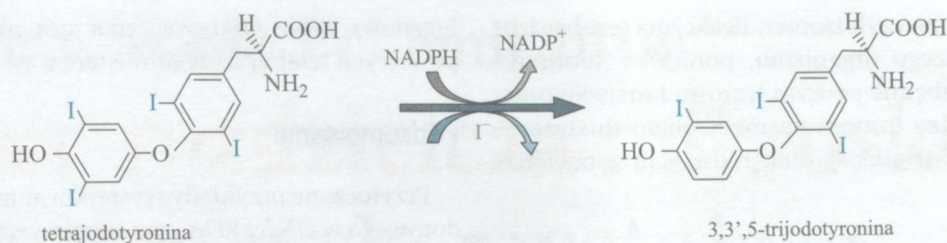
Ph – fenyl  
MAA – N-metyloacetamid

W Tabeli 4 przedstawiono wartości promieni van der Waalsa atomu tlenu i halogenów [20] oraz odległości, które zostały zaprezentowane w Tabeli 3. Odległość  $\text{tlen}\cdots\text{halogen}$  jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa, z wyjątkiem związku  $\text{H}_3\text{Cl}\cdots\text{O=CH}_2$  [16]. Należy jednak pamiętać, że wartości przedstawione w Tabeli 3 zostały określone metodami chemii teoretycznej, poprzez modelowanie. Każda zmiana warunków początkowych oraz metody obliczeniowej będzie powodowała otrzymanie innych wyników ostatecznych w postaci odległości, kąta i energii wiązania.

Tabela 4. Wartości promieni van der Waalsa

Atom	Promień van der Waalsa (Å)	Suma promieni van der Waalsa (Å)	Odległość O-X (Å)
Chlor	1,75	3,27	3,26
Tlen	1,52		3,30
Brom	1,85	3,37	3,08
Tlen	1,52		3,10
Jod	1,98	3,50	3,03
Tlen	1,52		3,08





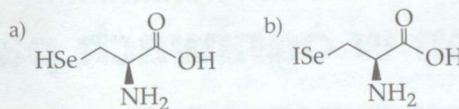
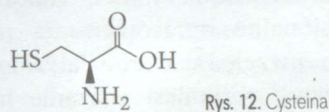
Rys. 11. Dehalogenacja tetrajodotyroniny

## Znaczenie wiązania halogenowego

Po przedstawieniu definicji i charakteru oddziaływania halogenowego przyszedł czas na zaprezentowanie jego znaczenia. Nie będzie kłamstwem sformułowanie: *Dzięki wiązaniu halogenowemu nasz organizm funkcjonuje prawidłowo!* To zaskakujące (dla wielu) zdanie nie jest tylko górnolotnym stwierdzeniem. Wszyscy słyszeliśmy lub czytaliśmy o przyjmowaniu jodu po wybuchu elektrowni jądrowej w Czarnobylu w 1986 roku. Jod jest składnikiem hormonów tarczycy, a przyjmowanie jodu w postaci płynu Lugola, zawierającego trwałe izotopy I-127, miało na celu wbudowanie tego izotopu jodu do tarczycy i niedopuszczenie do wchłaniania promieniotwórczego izotopu jodu I-131.

Tarczyca wytwarza tetrajodotyroninę, jeden z hormonów, dehalogenacja redukcyjna (dejodynacja) tego związku prowadzi do powstania trijodotyroniny, aktywnego hormonu tarczycy. Pomimo dużego znaczenia tej reakcji jej kinetyka nie jest całkowicie poznana. Wynika to z trudności wyodrębnienia odpowiednich białek i przeprowadzenia badań [21]. Globalny przebieg tej reakcji [22] przedstawia Rys. 11.

Dejodynacja zachodzi dzięki obecności dziury  $\sigma$  na atomie jodu, a, jak wyżej wspomniano, jod tworzy najsilniejsze wiązanie halogenowe. Prawdopodobnie w tej reakcji bierze udział aminokwas, jakim jest selenocysteina [23]. Selenocysteina jest pochodną cysteiny (Rys. 12), w której atom siarki został zastąpiony atomem selenu (Rys. 13a). Selenocysteina przekazuje atom wodoru w procesie dehalogenacji i przyjmuje atom jodu (Rys. 13b)



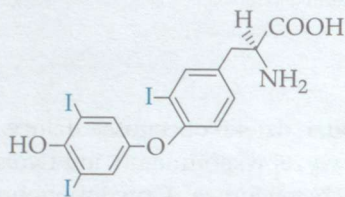
Rys. 13. a) selenocysteina, b) jodoselenocysteina

Podczas reakcji przedstawionej na Rys. 11, oprócz 3,3',5'-trijodotyroniny powstaje 3,3',5'-trijodotyronina,

## Literatura:

- [1] Dutkiewicz E.T., *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa, 1998
- [2] *Definition of the hydrogen bond*, IUPAC Recommendations, 2011
- [3] Atkins P., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007
- [4] Kruszyński R., *Propeedytyka kierunkowych oddziaływań międzycząsteczkowych. Wiązania wodorowe, oddziaływania asocjacji warstwowej i wiązania halogenowe*. Zeszyty Naukowe, Politechnika Łódzka, Chemia, 2011, 50: 5–47
- [5] Kruszynski R., Trzesowska-Kruszynska A., Majewski P., Łukaszewicz E., Majewska K., Sieranski T., Lewinski B., *Structure and properties of the sodium, potassium and calcium salts of 2-(2,3-dimethylphenyl)aminobenzoic acid*, J. Mol. Struct., 2010, 970: 79–89
- [6] Richardson T., de Gala S., Crabtree R.H., Siegbahn P.E.M., *Unconventional Hydrogen Bonds: Intermolecular B-H...H-N Interactions*, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 12875–12876
- [7] Crabtree R.H., Siegbahn P.E.M., Eisenstein O., Rheingold A.L., Koetzle T.F., *A New Intermolecular Interaction: Unconventional Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptor*, Acc. Chem. Res., 1996, 29: 348–354
- [8] Emsley J., *Very strong hydrogen bonding*, Chem. Soc. Rev., 1980, 9: 91–124
- [9] Suresh S.J., Naik V.M., *Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data*, J. Chem. Phys., 2000, 113: 9727–9732
- [10] *Definition of the halogen bond*, IUPAC Recommendations, 2013
- [11] Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P., *Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole*, J. Mol. Model., 2007, 13: 291–296
- [12] Politzer P., Murray J.S., Lane P., *Sigma-hole bonding and hydrogen bonding: competitive interactions*, Int. J. Quantum Chem., 2007, 107: 3046–3052
- [13] *Definition of the halogen bond*, Recommendation IUPAC, 2009
- [14] Metrangola P., Murray J.S., Pilati T., Politzer P., Resnati G., Terraneo G., *Fluorine-Centered Halogen Bonding: A Factor in Recognition Phenomena and Reactivity*, Cryst. Growth Des., 2011, 11: 4238–4246
- [15] Kruszynski R., *Short intermolecular N-Br...O=C contacts in 1,3-dibromo-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione*, Acta Cryst. C., 2007, 63: o389–o391
- [16] Riley K.E., Hobza P., *Investigations into the nature of halogen bonding including symmetry adapted perturbation theory analyses*, J. Chem. Theory Comput., 2008, 4: 232–242
- [17] Kolář M., Hobza P., *On Extension of the Current Biomolecular Empirical Force Field for the Description of Halogen Bonds*, J. Chem. Theory Comput., 2012, 8: 1325–1333
- [18] Hardegger L.A., Kuhn B., Spinnler B., Anselm L., Ecabert R., Stihle M., Gsell B., Thoma R., Diez J., Benz J., Plancher J.M., Hartmann G., Banner D.W., Haap W., Diederich F., *Systematic investigation of halogen bonding in protein-ligand interactions*, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50: 314–318
- [19] Wilcken R., Zimmermann M.O., Lange A., Joergler A.C., Boeckler F.M., *Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology*, J. Med. Chem., 2013, 56: 1363–1388
- [20] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2004
- [21] Bayse C.A., Rafferty E.R., *Is Halogen Bonding the Basis for Iodothyronine Deiodinase Activity?*, Inorg. Chem., 2010, 49: 5365–5367
- [22] Friedman J.E., Watson J.A.Jr., Lam D.W., Rokita S.E., *Iodotyrosine Deiodinase Is the First Mammalian Member of the NADH Oxidase/Flavin Reductase Superfamily*, J. Biol. Chem., 2006, 281: 2812–2819
- [23] Bayse C.A., Rafferty E.R., *Is Halogen Bonding the Basis for Iodothyronine Deiodinase Activity?*, Inorg. Chem., 2010, 49: 5365–5367

tak zwany rewers, czyli izomer. Reakcja ta jest bardzo ważna dla naszego organizmu, ponieważ hormony tarczycy są niezbędne podczas wzrostu i rozwoju oraz wpływają między innymi na metabolizm tłuszczów. Struktura 3,3',5'-trijodotyroniny została przedstawiona na Rys. 14.



Rys. 14. 3,3',5'-trijodotyronina

Atomy fluorowców, zwłaszcza fluoru i chloru, są powszechnie stosowanymi podstawnikami w chemii medycznej [19]. Do niedawna były jedynie postrzegane jako hydrofobowe i zasady Lewisa, zgodnie z wartościami ich elektroujemności. Autorzy [19] wskazują, że racjonalne opracowywanie nowych leków powinno uwzględniać oddziaływanie białko-halogenowy ligand, natomiast wiązanie ha-

logenowe może odgrywać znaczącą rolę w rozwoju przyszłych terapii, szczególnie tarczycy.

### Podsumowanie

Przytoczone przykłady występowania wiązania wodorowego w DNA i RNA oraz otrzymywanie czynnego hormonu tarczycy – trijodotyroniny, poprzez tworzenie wiązania halogenowego zdają się przemawiać do wyobraźni. Nie ulega wątpliwości, że wiązania wodorowe i halogenowe są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania naszego organizmu, jednakże bardzo złożone w swej istocie. Nie zmienia to jednak faktu, że ten artykuł nie wyczerpuje przykładów występowania omawianych wiązań, a zawiąza się jedynie do tych najbardziej spektakularnych. Autorzy podręczników chemicznych (również akademickich), nie zamieszczając informacji o oddziaływaniu halogenowym, nie tylko ograniczają przekazywaną wiedzę na temat rodzajów i znaczenia wiązań chemicznych, ale upraszczają w sposób znaczący istotę problemu.

inż. Leszek Ruchomski

## Grafen w ogniwach paliwowych

Grafen, pojedyncza warstwa struktury grafitu, wyodrębniona w 2004 r. przez nagrodzonych wkrótce potem Nagrodą Nobla uczonych z Uniwersytetu w Manchester [1], nie przestaje zadziwiać kolejnymi możliwymi zastosowaniami, tym razem w konstrukcji wodorowo-tlenowych ogniw paliwowych i innych rozwiązań technologicznych wykorzystujących wodór. Do tej pory wydawało się to niemożliwe z powodu praktycznej (przynajmniej w umiarkowanych temperaturach) nieprzepuszczalności warstwy grafenu dla cząsteczek cieczy i gazów (w tym – wodoru), co z drugiej strony zapewniało jednak wykorzystywanie tego materiału jako składnika powłok antykorozyjnych i nieprzenikalnych opakowań.

Ostatnio badacze z grupy jednego z laureatów tej Nagrody Nobla – A. Geima stwierdzili jednak, że protony, a więc atomy wodoru pozbawione elektronu, mogą jednak zaskakująco łatwo przenikać przez warstwę grafenu w podwyższonej temperaturze, a proces ten może być dodatkowo ułatwiony, jeśli warstwa ta zostanie zmodyfikowana katalitycznymi nanocząstkami platyny [2, 3]. W ten sposób grafen okazał się materiałem, na podstawie którego można konstruować selektywnie przewodzące protony membrany, kluczowe elementy nowoczesnych ogniw paliwowych.

Selektywność membran decyduje o sprawności i czasie pracy ogniw paliwowych, które obniżają się, gdy poprzez membrany mogą przedostawać się także niepożądane składniki, w tym substraty i produkty przejściowe o działaniu hamującym reakcje elektrodowe. Ponadto tak zmodyfikowana warstwa grafenu może służyć oddzieleniu wodoru od innych składników atmosfery, w której obecny

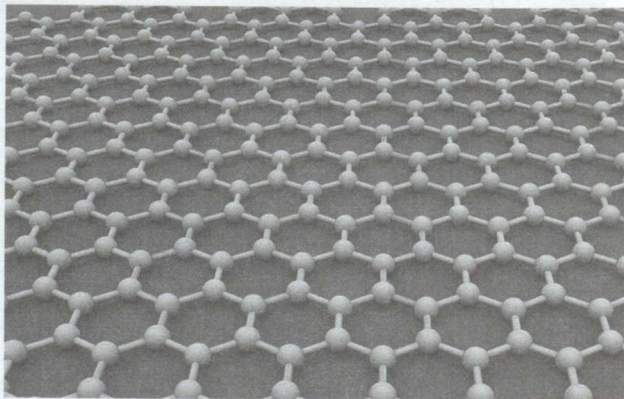
jest on w znikomych ilościach z powodu względnie szybkiej ucieczki w przestrzeń kosmiczną. Najnowsze odkrycie zastosowania grafenu wpisuje się w intensywnie rozwijane nowoczesne techniki rozdzielania.

Na koniec zwróćmy uwagę, że powyższe odkrycie dotyczy nie tylko grafenu, ale także izoelektronowej z nim pojedynczej warstwy azotku boru (o stechiometrii BN), stanowiącej element strukturalny tzw. białego grafitu, o innym jednak wzajemnym ułożeniu warstw niż w graficie. W obu przypadkach znaczenie mają wspólne cechy strukturalne tylko jednej warstwy, czyli – innymi słowy – kryształu o grubości jednego atomu...

[1] [www.graphene.manchester.ac.uk](http://www.graphene.manchester.ac.uk)

[2] <http://www.manchester.ac.uk/discover/news/article?id=13372>

[3] S. Hu et al., Proton transport through one-atom-thick crystals, *Nature*, 11. December 2014, 516, 227



Nagroda Nobla z chemii 2014

# Super-rozdzielcza mikroskopia optyczna wykorzystująca tradycyjne soczewki

Joanna Oracz

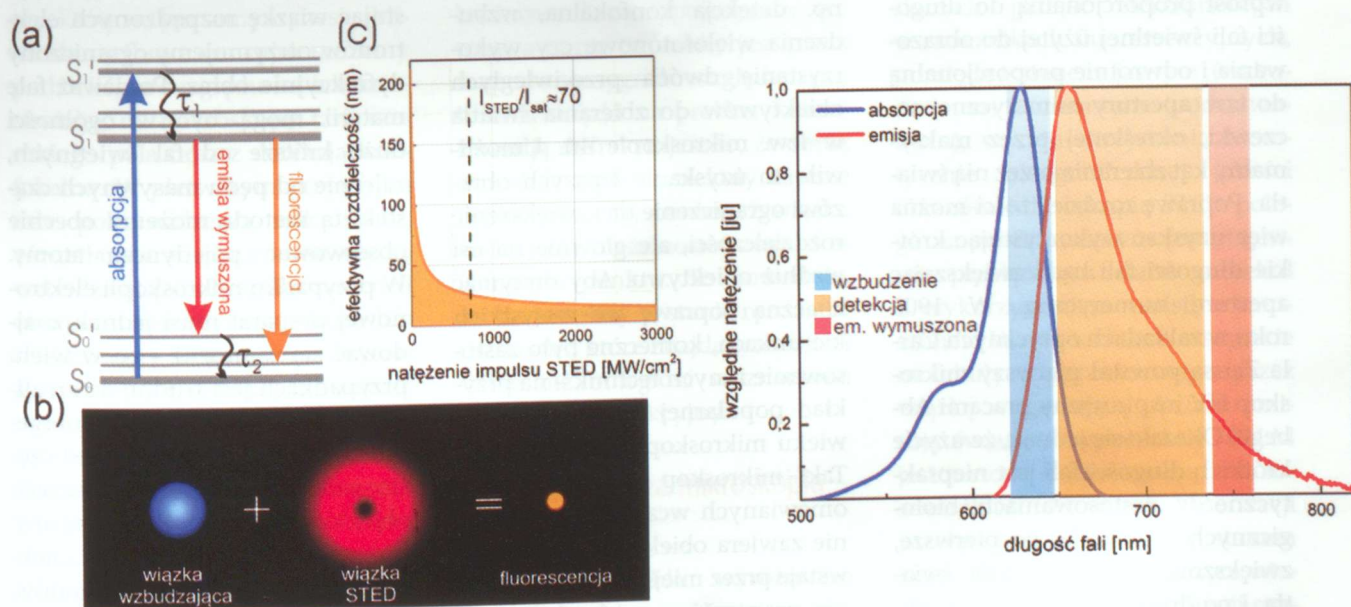
**W** tym roku Królewska Szwedzka Akademia Nauk, ku zaskoczeniu wielu, przyznała Nagrodę Nobla z chemii trzem fizykom: Ericowi Betzиковi, Stefanowi W. Hellowi i Williamowi E. Moernerowi za ich wkład w rozwój superrozdzielczej mikroskopii fluorescencyjnej. Przez kilka wieków sądzono, że rozdzielczość mikroskopu optycznego jest fundamentalnie ograniczona przez tzw. limit dyfrakcyjny do mniej więcej połowy mikrometra. Oznacza to, że je-

śli oglądane obiekty znajdują się bliżej siebie niż ów limit, nie jesteśmy w stanie ich rozróżnić. Dzięki wykorzystaniu znaczników fluorescencyjnych tegoroczni laureaci opracowali techniki pomiarowe, umożliwiające przesunięcie granic mikroskopii optycznej do nanoświata.

## Problem z mikroskopem optycznym

Mikroskop jest to urządzenie umożliwiające obserwację obiektów niewidocznych gołym okiem. Początki mikroskopii sięgają XVI wieku, gdy wykorzystywano po-

większenie pojedynczych soczewek do obserwacji obiektów biologicznych, a badania dokumentowano w postaci starannie wykonanych rysunków. Obserwując obiekty o rozmiarze rzędu mikrometra odkryto bakterie i pierwotniaki. Wtedy też najlepsze obrazy otrzymywali inżynierowie potrafiący przygotować najwyższej jakości soczewki. Przykładem może być Anton van Leeuwenhoek, który do perfekcji opanował sztukę szlifierstwa szkła. Konstruował on mikroskopy, których powiększenia sięgały 270 razy, podczas gdy najlepsze ówczesnie przyrządy powiększały najwyżej 50 razy. Uży-



Rys. 1. Idea mikroskopii STED: (a) diagram Jablonskiego prezentujący schemat poziomów energetycznych typowego barwnika fluorescencyjnego, (b) poglądowy rysunek poszczególnych wiązek w płaszczyźnie ogniskowej mikroskopu; (c) zależność otrzymywanej rozdzielczości w płaszczyźnie xy w funkcji natężenia wiązki STED. Po prawej stronie przedstawiono widmo absorpcji i fluorescencji komercyjnego barwnika ATTO633, wraz z zaznaczonymi obszarami spektralnymi wzbudzenia, detekcji oraz wygaszania przez emisję wymuszoną dla przykładowego mikroskopu STED dedykowanego dla tego barwnika

wając swoich urządzeń dokonał on wielu ważnych odkryć biologicznych, obserwując po raz pierwszy m.in. erythrocyty krążące w naczyniach włosowatych. W XIX wieku nastąpił przełom w mikroskopii, związany z zastosowaniem barwników i znaczników fluorescencyjnych. Umiejętność selektywnego znakowania, często przezroczystych dla światła próbek biologicznych, spowodowała, że mikroskop optyczny stał się podstawowym przyrządem badawczym i odgrywa do dziś niepodważalną rolę w naukach o życiu. Wraz z poprawą technik instrumentalnych zaczęto zdawać sobie sprawę z fundamentalnego ograniczenia mikroskopu optycznego, wynikającego z falowej natury światła. W 1835 roku George Airy dostrzegł, że światło przechodzące przez mały kołowy otwór tworzy rozmytą strukturę dyfrakcyjną – nazwaną później *dyskiem Airygo*. Blisko 40 lat później podstawy matematyczne mikroskopii ograniczonej dyfrakcyjnie stworzył Ernst Abbe. Zauważył on, że zdolność rozdzielcza soczewki (tj. możliwość rozdzielenia dwóch obiektów znajdujących się blisko siebie) jest ograniczona, będąc wprost proporcjonalną do długości fali świetlnej użytej do obrazowania i odwrotnie proporcjonalną do tzw. apertury numerycznej soczewki, określonej przez maksymalny kąt zbierania przez nią światła. Poprawę rozdzielczości można więc uzyskać wykorzystując krótkie długości fali bądź zwiększając aperturę numeryczną. W 1905 roku w zakładach optycznych Carla Zeissa powstał pierwszy mikroskop UV inspirowany pracami Abbego. Okazało się jednak, że użycie krótkich długości fali jest niepraktyczne w zastosowaniach biologicznych z powodu, po pierwsze, zwiększonego rozpraszania światła, i po drugie – drastycznego obniżenia progu zniszczenia próbek. W praktyce do obserwacji próbek biologicznych wykorzystuje się

więc światło widzialne z zakresu 400–800 nm. Z drugiej strony poprawę zdolności rozdzielczej uzyskiwano przez zwiększenie apertury numerycznej obiektywu, np. dzięki wykorzystaniu cieczy immersyjnej pomiędzy preparatem a obiektywem. Współczesne obiektywy z ciekłym ośrodkiem immersyjnym posiadają aperturę numeryczną odpowiadającą kątowni połówkowemu zbierania światła  $70^\circ$ . Ograniczeniem są dostępne materiały. Maksymalna rozdzielczość, jaką można uzyskać wykorzystując światło widzialne wynosi około 200 nm w kierunku poprzecznym i 500 nm w kierunku równoległym do osi obiektywu. Tutaj pojawia się problem, ponieważ wiele obiektów biologicznych jest zdecydowanie mniejszych. Jeśli chcemy zobaczyć wirusy, białka czy pojedyncze molekuly, będziemy potrzebować bardziej wyrafinowanych metod.

### Przesuwanie granic rozdzielczości

W kolejnych latach przesuwano granicę mikroskopii optycznej stosując różne zabiegi, takie jak np. detekcja konfokalna, wzbudzenia wielofotonowe czy wykorzystanie dwóch przeciwległych obiektywów do zbierania światła w tzw. mikroskopie  $4\pi$ . Umożliwiło to uzyskanie lepszych obrazów: ograniczenie tła i zwiększenie rozdzielczości, ale głównie na osi wzdłuż obiektywu. Aby otrzymać znaczną poprawę we wszystkich kierunkach, konieczne było zastosowanie innych technik – na przykład popularnej w latach 90. XX wieku mikroskopii bliskiego pola. Taki mikroskop nie przypomina omawianych wcześniej, ponieważ nie zawiera obiektywu. Obraz powstaje przez miejscowe oddziaływanie preparatu z sondą skanującą. Sondę stanowi otwór o rozmiarze rzędu setnych części długości fali, np. stożkowa końcówka świa-

łtowodou, przez którą przepuszczone jest światło. Jeśli próbka znajduje się odpowiednio blisko (w odległości rzędu nanometrów), teoretycznie można otrzymać nieograniczoną jakość obrazowania, wykorzystując własności fal zanikających. Fale zanikające (ewanescentne) są szczególnym rozwiązaniem równania falowego. Pojawiają się przy dyfrakcji światła na strukturach o rozmiarze rzędu długości fali, bądź przy zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia. Ich natężenie zanika wykładniczo wraz ze wzrostem odległości. W klasycznym mikroskopie – gdzie odległość pomiędzy preparatem a soczewką jest duża względem długości fali – te składowe pola elektrycznego nie są rejestrowane. W praktyce używając tej metody otrzymuje się rozdzielczości lepsze o rząd wielkości niż w soczewkowym mikroskopie. Niestety, pomijając trudności techniczne, mikroskopia bliskiego pola ma fundamentalny limit – jesteśmy ograniczeni do prowadzenia badań na powierzchni.

W latach trzydziestych powstaje inna fantastyczna technika – mikroskopia elektronowa. Wykorzystując wiązkę rozprędzonych elektronów, otrzymujemy ograniczony dyfrakcyjnie obraz. Ponieważ fale materii mogą być w ogólności dużo krótsze od fal świetlnych, zależnie od pędu masywnych cząstek, tą metodą możemy obecnie obserwować pojedyncze atomy. W przypadku mikroskopii elektronowej preparat musi jednak znajdować się w próżni – co w wielu przypadkach jest trudne do zrealizowania. Ponadto wysokoenergetyczna wiązka elektronów jest często zabójcza dla obserwowanych obiektów i pozbawieni jesteśmy, jak na razie, możliwości selektywnego znakowania preparatów. Dlatego większość badań w naukach przyrodniczych wciąż prowadzona jest z wykorzystaniem technik optycznych, pomimo ich

ograniczeń. Standardem w biologii jest mikroskopia fluorescencyjna, gdzie kontrast tworzony jest dzięki znacznikom przyczepianym do obiektów zainteresowania. W tych znacznikach, po absorpcji kwantu promieniowania o odpowiedniej częstotliwości, elektron zostaje przeniesiony na wyższy poziom energetyczny, ale dąży do powrotu do stanu podstawowego, emitując nadmiar energii w postaci promieniowania o innym kolorze. Zmiana koloru (zmniejszenie energii emitowanych fotonów) związana jest z procesami nieradiacyjnymi zachodzącymi wewnątrz znacznika. Czas emisji wynosi zwykle kilka nanosekund. Taki proces nazywamy fluorescencją, a znaczniki wykazujące tę właściwość – fluoroforami. Schematycznie przedstawia ją diagram Jabłońskiego (rys. 1a). W układzie detekcji mikroskopu rejestruje się jedynie emisję znaczników, pozbywając się światła odbitego i rozproszonego przez próbkę, wykorzystując w tym celu odpowiednie filtry spektralne. Dzięki temu uzyskuje się dobry kontrast obrazu, a umiejętność znakowania wieloma barwnikami umożliwia obserwację różnych obiektów w tym samym czasie. Mikroskopy fluorescencyjne możemy podzielić, ze względu na ich konstrukcję, na mikroskopy tzw. szerokiego pola oraz z detekcją konfokalną. W pierwszym przypadku całe pole widzenia mikroskopu oświetlane jest jednorodnie wiązką wzbudzającą, a obraz fluorescencji obserwowany jest przez okular lub rejestrowany na kamerze, zawierając automatycznie całą informację przestrzenną. W drugim przypadku wiązka wzbudzająca jest mocno skupiana na preparacie do możliwie najmniejszego rozmiaru za pomocą obiektywu, a obraz tworzony jest poprzez skanowanie preparatu punkt po punkcie. W płaszczyźnie obrazowej przed detektorem ustawiony jest mały otwór, który umożliwia rejestrację sygnału po-



**Eric Betzig** – l. 55, amerykański fizyk, chemik, inżynier i wynalazca. Tytuł doktora uzyskał na Cornell University. Pracował m.in. w firmie AT & T Bell Laboratories, a następnie w firmie produkującej obrabiarki, należącej do ojca. Od 2005 roku jest szefem grupy badawczej w instytucie badawczym Janelia Farm Research Campus w Ashburn w stanie Wirginia będącego częścią Howard Hughes Medical Institute. Jest laureatem, między innymi, William L. McMillan Award z 1992 roku.

**Stefan Hell** – l. 53, rumuńsko-niemiecki fizyk, absolwent studiów doktoranckich w dziedzinie fizyki na Uniwersytecie w Heidelbergu. Od 1997 roku związany jest z Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie w Getyndze, którego został dyrektorem w 2002 roku. Jest honorowym profesorem fizyki doświadczalnej na Uniwersytecie w Getyndze. Był laureatem, między innymi, Nagrody Międzynarodowej Komisji Optyki z 2000 r., Carl-Zeiss Research Award z 2002 r., Nagrody Otto Hahna z 2009 r. i Nagrody Rodziny Hansenów w 2011 r. [3].



**William Esco Moerner** – l. 62, amerykański fizyk i chemik. Studiował na Uniwersytecie Waszyngtońskim w St. Louis, uzyskał tam stopnie B.Sc w dziedzinie fizyki i elektrotechniki, a także A.B. w dziedzinie matematyki. Edukację kontynuował na Cornell University, gdzie uzyskał stopień magistra w 1978, a doktora w 1982 roku. Jest profesorem na Stanford University, gdzie zajmuje się spektroskopią pozwalającą na obserwację pojedynczych molekuł. W 2008 roku otrzymał Nagrodę Wolfa w dziedzinie chemii.

chodzącego jedynie z płaszczyzny ogniskowej. Typowo do detekcji fluorescencji wykorzystuje się czułe fotopowielacze albo fotodiody lawinowe liczące pojedyncze fotony, a obraz tworzony jest przez mapowanie sygnału względem położenia wiązki na próbce. Konsekwencją dyfrakcji jest to, że obraz dowolnie małej molekuly zawsze będzie rozmyty, ponieważ wiązka światła nie może zostać zogniskowana do punktu. To powoduje, że nie jesteśmy w stanie rozdzielić markerów, które znajdują się bliżej siebie niż odległość wyznaczona przez limit dyfrakcyjny.

### Super-rozdzielcza mikroskopia fluorescencyjna

Nagrodą Nobla wyróżniono dwie techniki umożliwiające pokonanie tego limitu: mikroskopię STED (ang. *STimulated Emission Depletion*) i mikroskopię PALM

(ang. *Photo-Activated Localization Microscopy*). Pomimo znaczących różnic doświadczalnych, obie opierają się na wykorzystaniu określonych przejść elektronowych w znacznikach fluorescencyjnych, pomiędzy stanem jasnym (wzbudzonym) i ciemnym (podstawowym), w celu otrzymania teoretycznie nieograniczonej jakości obrazów. Mikroskopia STED polega na zdefiniowanym przestrzennie przełączaniu stanu molekuł z wykorzystaniem emisji wymuszonej. W tej technice wszystkie molekuly z ograniczonego przez wiązkę wygaszającą obszaru emitują światło równocześnie. PALM jest metodą stochastyczną, tzn. losowe fluorofory w polu obserwacji przełączane są pomiędzy stanem jasnym i ciemnym, przy czym wiemy a priori, że w danej chwili czasu rejestrujemy sygnał co najwyżej z jednego znacznika wewnątrz ograniczonego dyfrakcyjnie ob-

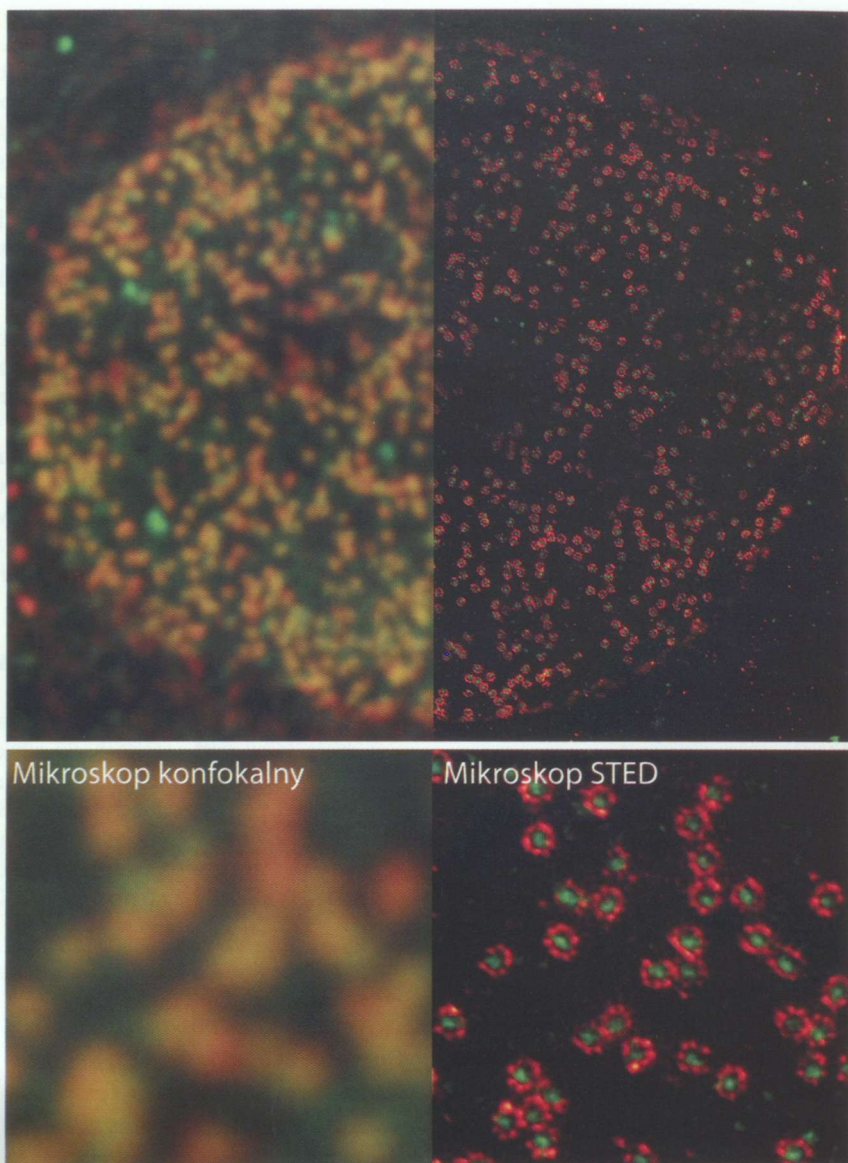
szaru. Super-rozdzielczy obraz powstaje przez lokalizację położenia na podstawie rozmytych obrazów rejestrowanych w różnych chwilach czasu.

### **Hell-dunkel-hell, czyli mikroskopia STED**

Pierwszą techniką rzeczywiście pokonującą limit dyfrakcyjny była mikroskopia STED, zaproponowana teoretycznie w 1994 r. przez Stefana Hella i Jana Wichmanna [1]. W przeciwieństwie do standardowego podejścia, polegającego na zwiększaniu rozdzielczości przez wzbudzenie fluoroforów pochłonięciem równocześnie coraz większej liczby fotonów (wzbudzenia wielofotonowe), zaproponowano selektywne wygaszenie fluorescencji przez emisję wymuszoną.

Pomimo wielu krytycznych uwag środowiska naukowego, negującego możliwość działania tej metody w praktyce, została ona zrealizowana doświadczalnie sześć lat później w grupie Stefana Hella w Getyndze [2].

Wykorzystuje się tutaj fakt, że światłem można nie tylko wzbudzić molekuły do stanu wzbudzonego (jasnego), lecz również przenieść je w kontrolowany sposób do stanu podstawowego (ciemnego) przez emisję wymuszoną (rys. 1a). Zdeaktywowana w ten sposób molekuła (o niższej energii) może zostać natychmiast ponownie wzbudzona. Emisja wymuszona to proces emisji fotonów na wskutek oddziaływania z fotonem inicjującym. W odróżnieniu od fluorescencji – której promieniowanie jest izotropowe, niespolaryzowane i ma szeroki zakres spektralny – emisja wymuszona charakteryzuje się tym, że foton emitowany jest identyczny z fotonem wymuszającym, tzn. ma taki sam kierunek, polaryzację i energię. Ponadto prawdopodobieństwo emisji spontanicznej zależy jedynie od średniego czasu życia poziomu wzbudzonego, a w przypadku



Rys. 2. Obraz jądra komórkowego z białkami, które tworzą pory umożliwiające transport molekuł do i z jądra. U dołu – po lewej stronie: ograniczony dyfrakcyjnie obraz mikroskopu konfokalnego, po prawej: obraz uzyskany za pomocą mikroskopu STED (Abberior Instruments, Göttingen)

emisji wymuszonej prawdopodobieństwo zależy od liczby fotonów wymuszających, czyli od natężenia światła. Proces ten został przewidziany przez Alberta Einsteina i jest podstawą działania laserów.

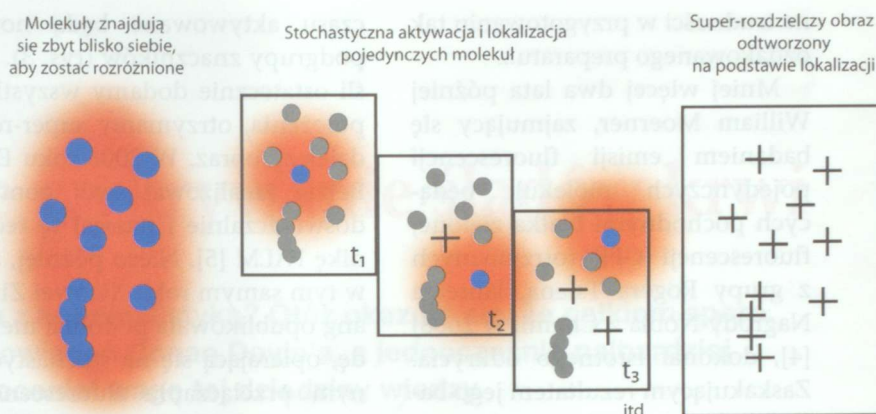
Idea mikroskopii STED polega na wykorzystaniu dodatkowej wiązki laserowej w układzie konfokalnego mikroskopu fluorescencyjnego, której zadaniem jest wygaszenie fluorescencji.

Kluczowe jest nasycenie przejścia optycznego pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym fluoroforu przez emisję wymuszoną,

tzn. musimy mieć pewność, że liczba fotonów w wiązce wygaszającej jest odpowiednio duża tak, aby jak najszybciej przenieść wszystkie wzbudzone molekuły do stanu ciemnego, zanim nastąpi fluorescencja. Jeśli tak się stanie, to nie będą one widoczne w mikroskopie. Typowo wiązka wygaszająca jest przesunięta ku czerwonej części widma fluorescencji i nierejestrowana, wraz z sygnałem wymuszonym, przez detektor. Wygaszanie to warunek konieczny, ale nie wystarczający. Aby uzyskać poprawę rozdzielczości, musimy wygasić

fluorescencję wybiórczo, dlatego wiązka STED ma kształt obwarzanka. Wygasza sygnał na peryferiach ograniczonej dyfrakcyjnie wiązki wzbudzającej, pozwalając na emisję jedynie z jej centralnej części. Obraz powstaje przez skanowanie preparatu. Zdolność rozdzielcza zależy od efektywności przełączania molekuł pomiędzy stanem jasnym-ciemnym i jest tym lepsza, im większe jest natężenie wiązki wygaszającej. Teoretycznie może być nieograniczona, jednak praktycznym limitem jest zniszczenie fluoroforów na skutek oddziaływania ze światłem o dużym natężeniu. Ważnym aspektem jest wybór odpowiednich barwników. Laser wygaszający nie powinien powodować niechcianego wzbudzenia w obszarze spektralnym wygaszania, a ponadto prawdopodobieństwo wzbudzenia z elektronowego stanu wzbudzonego i stanu trypletowego do wyższych stanów energetycznych powinno być zaniedbywalne, aby ograniczyć zniszczenie barwnika, który jest bardziej reaktywny chemicznie w wyższych stanach energetycznych. Zakres znaczników, dla których działa technika STED, jest limitowany ich właściwościami fotochemicznymi. Powinny one posiadać duże przesunięcie Stokesa, czyli różnicę w widmie pomiędzy maksimum pasma absorpcji względem pasma emisji – tak, aby silna wiązka STED nie powodowała wzbudzenia molekuł, oraz wysoką wydajność kwantową i stabilność fizykochemiczną – by możliwa była detekcja możliwie jak największej liczby fotonów z małego obszaru w przestrzeni.

Obecnie mikroskopia STED jest potężną techniką eksperymentalną, umożliwiającą nieinwazyjne oglądanie obiektów biologicznych z rozdzielczością do 20 nm (rys. 2), *in vivo* i *in vitro*, w wielu kolorach równocześnie, z dynamiką czasową rzędu 30 klatek na sekundę. Aktualny rekord rozdzielczości został ustanowiony dla centrów



Rys. 3. Zasada działania mikroskopii PALM: aktywacja pojedynczej molekuly w danej chwili czasu i precyzyjna lokalizacja jej położenia na podstawie rozmytego dyfrakcyjnie obrazu. Po wykonaniu odpowiednio dużej liczby cykli aktywacji dla kolejnych molekuł następuje odtworzenie super-rozdzielczego obrazu na podstawie wyznaczonych położeń

barwnych w diamencie – niezwykle stabilnych defektów sieci krystalicznej – i wynosi 2 nm.

### Obserwacja pojedynczych molekuł i mikroskopia PALM

Jeśli mamy pewność, że w określonej chwili czasu wszystkie fotony fluorescencji są emitowane z pojedynczej molekuly, to dzięki wyznaczeniu środka masy rejestrowanego obrazu możemy z dużą precyzją zlokalizować położenie źródła. Dokładność lokalizacji zależy odwrotnie proporcjonalnie od pierwiastka z liczby zarejestrowanych fotonów. Jeśli zarejestrujemy 100 fotonów pochodzących ze znacznika, to będziemy w stanie zlokalizować jego pozycję z dokładnością 10-krotnie większą, niż limit dyfrakcyjny. Choć podstawowa idea lokalizacji znana była dość dawno, rewolucję w mikroskopii spowodowało wykorzystanie czasu emisji fluorescencji jako czynnika separującego.

Początkowo Eric Betzig zajmował się (z sukcesami) mikroskopią fluorescencyjną bliskiego pola. Jednak ograniczenie do badania powierzchni i ogromna popularność tej techniki, wiążąca się z dużą konkurencją i trudnościami z publikowaniem wyników naukowych spowodowały, że zdecydował się porzucić

kariere akademicką. Rozpoczął pracę w warsztacie ojca. Ciągłe jednak myślał o mikroskopii fluorescencyjnej, która wykazywałyby rozdzielczość technik bliskiego pola, bez ich ograniczeń.

W 1995 roku Betzig zaproponował nową metodę otrzymywania super-rozdzielczych obrazów. Jego pomysł opierał się na lokalizacji położenia pojedynczych molekuł o różnych własnościach spektralnych, z wykorzystaniem tradycyjnego mikroskopu szerokiego pola (przypomnijmy, że oznacza to obserwację dużego obszaru preparatu oświetlonego jednorodnie, z rejestracją obrazu za pomocą kamery) [3]. Zaproponował on, że aby otrzymać super-rozdzielczy obraz, wystarczy – po pierwsze – upewnić się, że molekuly o takich samych własnościach spektralnych występują odpowiednio rzadko (znajdują się w odległości większej niż limit dyfrakcyjny). Po drugie należy zarejestrować ograniczone dyfrakcyjnie obrazy dla każdej z klas spektralnych i na ich podstawie precyzyjnie zlokalizować położenia źródeł. Na końcu należy dodać wyznaczone położenia dla wszystkich klas otrzymując super-rozdzielczy obraz obserwowanej struktury. Niestety wdrożenie tego pomysłu w życie było doświadczalnie niemożliwe z uwagi

na trudności w przygotowaniu tak oznakowanego preparatu...

Mniej więcej dwa lata później William Moerner, zajmujący się badaniem emisji fluorescencji pojedynczych molekuł, będących pochodnymi białka zielonej fluorescencji GFP (otrzymanych z grupy Rogera Tsiena, laureata Nagrody Nobla z Chemii w 2008) [4], dokonał istotnego odkrycia. Zaskakującym rezultatem jego badań było mianowicie to, że przy ciągłym wzbudzaniu wiązką promieniowania o długości fali 488 nm molekula przechodziła przez kilka cykli okresowej emisji (ang. *blinking*), aby następnie znaleźć się w stabilnym stanie ciemnym. Ponadto możliwe było ponowne aktywowanie zdolności do fluorescencji przez oświetlenie molekuli wiązką o długości fali 405 nm. Ta własność fluorescencji nie jest możliwa do zaobserwowania w przypadku próbek objętościowych, gdy wiele molekuł emituje sygnał równocześnie. Eksperyment Moernera otworzył nową gałąź w badaniach własności białek, których fluorescencja może być kontrolowana optycznie. W szczególności doprowadziło to do odkrycia mutacji białka GFP, które – aktywowane promieniowaniem o długości fali 413 nm – wykazuje silną fluorescencję – przechodząc przez wiele cykli emisji, aby ostatecznie znaleźć się w nieodwracalnym stanie ciemnym. Kiedy Eric Betzig przeczytał ten artykuł, zdał sobie sprawę, że może rozwiązać swój problem. Oznakowaną tym białkiem strukturę wystarczy oświetlić promieniowaniem o długości fali 413 nm, o odpowiednio małym natężeniu tak, aby wzbudzić co najwyżej jedną molekułę w obszarze limitu dyfrakcyjnego. W ten sposób pierwsza podgrupa znaczników wyemituje promieniowanie fluorescencyjne i umożliwi lokalizację położenia, przechodząc nieodwracalnie do stanu ciemnego. W kolejnych chwilach

czasu aktywowane będą nowe podgrupy znaczników (rys. 3). Jeśli ostatecznie dodamy wszystkie położenia, otrzymamy super-rozdzielczy obraz. W 2006 roku Eric Betzig zrealizował swój pomysł doświadczalnie i nazwał tę technikę PALM [5]. Nieco później, ale w tym samym roku Xiaowei Zhuang opublikowała podobną metodę, opierającą się na stochastycznym przełączaniu fluorescencji, nazwaną STORM (ang. *STochastic Optical Reconstruction Microscopy*). Obecnie za pomocą metod stochastycznych możemy obserwować próbki biologiczne ze standardową rozdzielczością w trzech wymiarach rzędu 30 nm. W celu uzyskania dobrej jakości obrazów kluczowa jest umiejętność odpowiednio gęstego znakowania struktur biologicznych.

Pomimo wielu przełomowych odkryć, jakie zostały dokonane w fizyce na początku XX wieku, mikroskopia optyczna dalekiego pola przez długi czas wydawała się dziedziną skończoną – ograniczoną fundamentalnie przez brak możliwości silniejszego zogniskowania światła jako konsekwencji dyfrakcji. Uwzględnienie w obrazowaniu własności molekuł fluorescencyjnych, a dokładniej ich stanów kwantowych spowodowało, że obecnie standardem w mikroskopii dalekiego pola staje się rozdzielczość kilkudziesięciu nanometrów. Aktualnie kilka firm oferuje komercyjne mikroskopy pozwalające na osiąganie takich wyników w codziennej pracy. Metody wynalezione przez tegorocz-

nych laureatów Nagrody Nobla znalazły natychmiastowe zastosowania w biologii, np. w badaniach nad synapsami żywych komórek nerwowych, wnętrza mitochondrium (Hell), rozkładu przestrzennego białek istotnych w chorobie Huntingtona (Moerner), czy śledzenia podziału komórek wewnątrz zarodków (Betzig). Pomimo ciągłego braku przełomowych odkryć w biologii z użyciem nanoskopii, metody te znacznie przyspieszyły proces uzyskiwania odpowiedzi na stawiane przez naukowców pytania, ponieważ wiele procesów jesteśmy teraz w stanie obserwować bezpośrednio, bez konieczności żmudnej analizy. Kluczem do sukcesu jest posiadanie odpowiednich markerów – niezwykle stabilnych molekuł, o dobrych własnościach fizykochemicznych, których stany kwantowe będziemy mogli przełączać z dużym kontrastem, przy użyciu niewielkiego natężenia światła. W tym sensie zadanie uzyskiwania najlepszych obrazów będzie należeć teraz do chemików, którzy potrafią syntezować takie znaczniki.

W przygotowaniu artykułu korzystałam z materiałów udostępnionych na stronach Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk: [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2014/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2014/)

mgr Joanna Oracz

doktorantka Zakładu Optyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

### Literatura:

- [1] S. Hell, J. Wichmann, *Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy*, Opt. Lett. 19, 780-782 (1994).
- [2] T.A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S.W. Hell, *Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 97(15), 8206-8210 (2000).
- [3] E. Betzig, *Proposed method for molecular optical imaging*, Opt. Lett. 20, 237-239 (1995).
- [4] R.M. Dickson, A.B. Cubitt, R.Y. Tsien, W.E. Moerner, *On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein*, Nature, 388(6640), 355-358 (1997).
- [5] E. Betzig, G.H. Patterson, R. Sougrat, O.W. Lindwasser, S. Olenych, J.S. Bonifacino, M.W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H.F. Hess, *Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution*, Science 313 (5793), 1642-1645 (2006).



# Na tropie

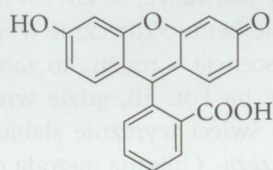
## Fluorescencyjne wykrywanie śladów krwi

Co może mieć wspólnego chemia z kryminalistyką? Otóż okazuje się, że całkiem sporo. Już Sherlock Holmes, bohater opowiadań Conan Doyle'a, a jednocześnie najbardziej chyba znany fikcyjny detektyw, docenił wagę tej dziedziny wiedzy.

Marek Ples

**C**zęstym problemem, z jakim zmagają się detektywi, jest pytanie czy w danym miejscu rzeczywiście doszło do zbrodni. Pomocne może być w tym stwierdzenie ewentualnej obecności śladów krwi.

W prezentowanym artykule postaram się przybliżyć prosty, a jednocześnie bardzo czuły sposób wykrywania krwi, przy wykorzystaniu pochodnej fluorescencyjnego barwnika fluoresceiny (ryc. 1).



Ryc. 1. Jeden z możliwych wzorów strukturalnych cząsteczki fluoresceiny

Fluoresceina w zasadowym roztworze bardzo silnie fluoryzuje pod wpływem światła UV – barwa fluorescencji jest żółtozielona (fot. 1).

### Przygotowanie roztworu barwnika

Dla przeprowadzenia próby wykrywania krwi musimy przygotować najpierw roztwór żółtawego leukozwiązku – zredukowanej postaci barwnika. W tym celu trzeba zgromadzić substancje chemiczne z poniższej listy:

- fluoresceina  $C_{20}H_{12}O_5$ ,



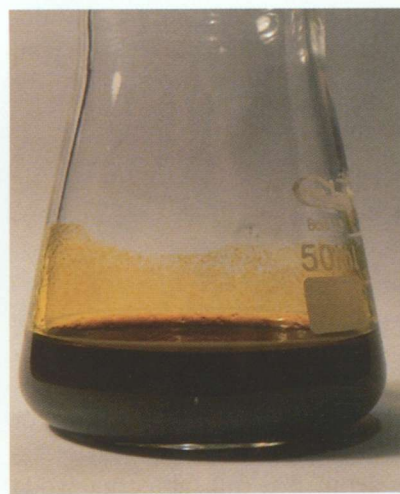
Fot. 1. Fluoresceina rozpuszczająca się w wodzie z dodatkiem wodorotlenku sodu. Wyraźnie widoczna żółtozielona fluorescencja

- wodorotlenek sodu NaOH,
- cynk Zn.

Wykorzystany w doświadczeniu cynk powinien być w postaci proszku, lub jak najdrobniejszych granulek.

W 25 cm<sup>3</sup> wody destylowanej należy rozpuścić 0,1 g fluoresceiny, 1 g wodorotlenku sodu, po czym dodać 2 g proszku cynkowego. Powstała mieszanina ma barwę ciemnoczerwoną, prawie czarną (fot. 2).

Zawiesinę cynku w roztworze fluoresceiny i wodorotlenku sodu trzeba intensywnie mieszać w ciągu następnej godziny – bardzo przydatne jest mieszadło magnetyczne. W tym czasie dochodzi do zmiany barwy roztworu, który staje się żółtawy i przejrzysty (Fot. 3). Gdyby opisane zmiany nie wystąpiły w temperaturze pokojowej,



Fot. 2. Ciemnoczerwona mieszanina przed reakcją redukcji



Fot. 3. Mieszanina po reakcji

należy ogrzać mieszaninę do około 60°C i kontynuować mieszanie.

Zmiana barwy jest spowodowana redukcją fluoresceiny pod wpływem cynku, w wyniku czego powstaje leukofluoresceina, nazy-

wana też czasem fluorescyną (ang. *fluorescein*). Uzyskany roztwór leukobarwnika można stosunkowo długo przechowywać. Należy jednak pamiętać, że jest on podatny na utlenianie tlenem atmosferycznym, dlatego trzeba go przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu. Dobrym sposobem jest zaniechanie odsączenia pozostałego proszku cynkowego – nawet w razie utlenienia części barwnika zostanie on na powrót zredukowany dzięki obecności metalu. Z tego powodu roztwór należy sączyć dopiero bezpośrednio przed użyciem.

### Wykrywanie krwi

Chcąc wykazać przydatność leukofluoresceiny w kryminalistyce musimy przygotować dwa roztwory robocze:

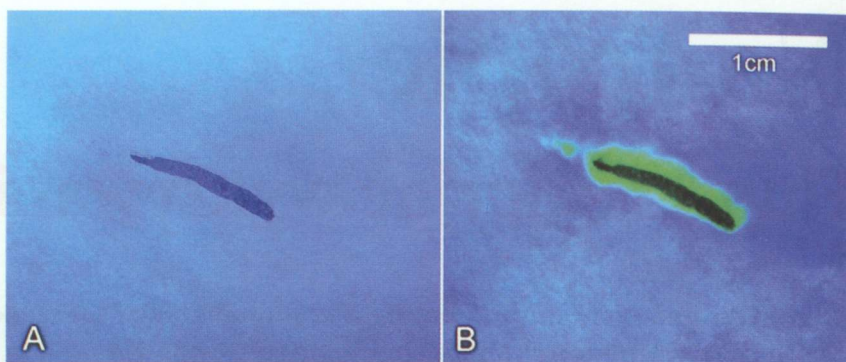
- roztwór A – 2 cm<sup>3</sup> odsączonego roztworu leukobarwnika rozpuścić w 48 cm<sup>3</sup> wody destylowanej,
- roztwór B – wodny roztwór nadtlenku wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o stężeniu 3% (np. apteczna woda utleniona)

Roztwór A jest nietrwały, najlepiej zatem wykorzystać go w ciągu kilku godzin. Oba roztwory najwygodniej wlać do niewielkich butelek z rozpylaczami – ułatwi to naniesienie na badaną powierzchnię.

Na potrzeby doświadczenia przygotowano niewielką próbkę krwi, rozartą na bibule filtracyjnej (fot. 4). Próbkę pozostawiono w suchym miejscu na kilka dni – krew wyschła, a jej barwa zmieniła się



Fot. 4. Próbkę krwi wykorzystaną w doświadczeniu



Fot. 5. Próbkę krwi wystawioną na działanie światła ultrafioletowego; A – przed potraktowaniem roztworem leukofluoresceiny, B – po potraktowaniu roztworem leukofluoresceiny i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

z czerwonej na brązową. Należy w tym miejscu przestrzec przed operowaniem krwią nieznanego pochodzenia, ponieważ może mieć ona charakter materiału zakaźnego!

W prezentowanym przypadku plama krwi jest wyraźnie widoczna gołym okiem. Inaczej jednak wygląda realne miejsce zbrodni – obecność krwi może być skutecznie maskowana występowaniem zanieczyszczeń innymi substancjami organicznymi i nieorganicznymi, a także kurzem, brudem, błotem itp.

Oświetlenie światłem ultrafioletowym nie zmienia w sposób znaczący obrazu próbki (fot. 5A).

W celu potwierdzenia obecności krwi należy spryskać próbkę dosyć obficie roztworem A, nieco mniejszą ilością roztworu B, a następnie obserwować w świetle UV. Już po chwili można zaobserwować wyraźną, żółtozieloną fluorescencję widoczną wokół badanej plamy (fot. 5B). Potwierdza to występowanie w próbce krwi ludzkiej lub innej. Fluorescencja jest bardzo jasna, wyraźnie widoczna gołym okiem, a także łatwa do sfotografowania, co ma duże znaczenie w przypadku tworzenia dokumentacji miejsca zbrodni.

### Wyjaśnienie

Wyjaśnienie opisanego zjawiska jest stosunkowo proste. Leukofluoresceina, w przeciwieństwie do fluoresceiny, nie wykazuje fluores-

scencji pod wpływem światła ultrafioletowego.

Leukofluoresceina może być jednak utleniona na powrót do fluoresceiny, przy udziale odpowiedniego utleniacza. Jego rolę pełni tutaj nadtlenek wodoru H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reakcja ta przebiega jednak stosunkowo wolno. Przyspiesza ją obecność hemu, grupy prostetycznej barwnika krwi – hemoglobiny. W jego obecności leukofluoresceina zostaje szybko utleniona przez nadtlenek wodoru do fluoresceiny, której obecność objawia się wyraźną fotoluminescencją na świetle UV. Należy zauważyć, że zbyt wysokie stężenie hemu skutecznie wygasza fluorescencję - można to zaobserwować na Fot. 5B, gdzie wewnątrz plamy świeci wyraźnie słabiej niż jej obrzeża. Opisana metoda najlepiej zatem nadaje się do wykrywania niewielkich, śladowych ilości krwi. Jest wygodna i dlatego dosyć często wykorzystywana.

Życzę miłej i pouczającej zabawy.

mgr Marek Ples

marek.ples@o2.pl

www.weirdscience.eu

### Literatura:

- [1] Blackledge R.D., *Forensic Analysis on the Cutting Edge: New Methods for Trace Evidence Analysis*, John Wiley & Sons, 2007, s. 117–125
- [2] Cheeseman R., DiMeo L., *Fluorescein as a Field-worthy Latent Bloodstain Detection System*, *Journal of Forensic Identification*, 1995 45(6)
- [3] *Fluorescein Detection of Latent Bloodstains*, online: <http://www.latent-prints.com/fluorescein2.htm>, 2002, dostęp: 28.12.2014
- [4] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, 1997, s. 28–29
- [5] Robinson E.M., *Crime Scene Photography*, Academic Press, 2010, s. 411–416

# Wrażliwe ciecze

## Odwracalne reakcje redoks z udziałem barwników

Marek Ples

**W**szelkie chemiczne reakcje barwne cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem adeptów wiedzy chemicznej. Niewątpliwie są one spektakularne, a ich efekt może zapewnić pewne pozytywne doznania natury estetycznej. Nie można jednak zapominać, że jeśli nie towarzyszy im zastanowienie, to efekty te nie mają zbyt wielkiej wartości poznawczej. Funkcjonują wtedy jedynie jako swoista reklama, która powinna zachęcać widza do zadawania pytań.

Prezentowane doświadczenie z pewnością sprowokuje każdego widza do zastanowienia się, czym są tytułowe wrażliwe ciecze. Przejawiają one bardzo interesującą właściwość: pozostawione w spoczynku stają się bezbarwne, by po każdym wstrząśnięciu ukazać ulotne, ale jakże piękne barwy.

Opisane doświadczenie nawiązuje do reakcji opisanej w jednym z poprzednich numerów „Chemii w Szkole” przez p. Iwonę Orlińską i nazwanej „upartym błękitem” [1]. Tym razem jednak zastosowano dodatkowy barwnik, który umożliwił zaobserwowanie pięknego kontrastu między barwą niebieską a czerwoną.

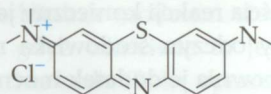
### Przygotowanie

Do wykonania doświadczenia są potrzebne następujące substancje chemiczne:

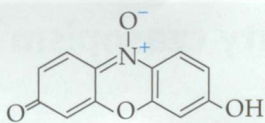
- wodorotlenek sodu NaOH,
- glukoza lub fruktoza  $C_6H_{12}O_6$  lub laktoza  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,

- błękit metylenowy  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ,
- resazuryna  $C_{12}H_7NO_4$ .

Przygotowując doświadczenie należy pamiętać, że wodorotlenek sodu jest silnie żrący – w kontakcie ze skórą lub oczami może spowodować trudno gojące się oparzenia. Wykorzystywane w tym doświadczeniu barwniki (wzory strukturalne – rys. 1) mogą być szkodliwe, należy więc unikać ich kontaktu ze skórą, ani nie wdychać pyłów. Uprzedzam też, aby błękitem metylenowym i resazuryną posługiwać się ostrożnie, ponieważ dosyć trudno usunąć plamy tych substancji powstałe na wszelkich materiałach, blatach, tkaninie, itp.



błękit metylenowy



resazuryna

Rys. 1. Wzory strukturalne barwników wykorzystanych w doświadczeniu

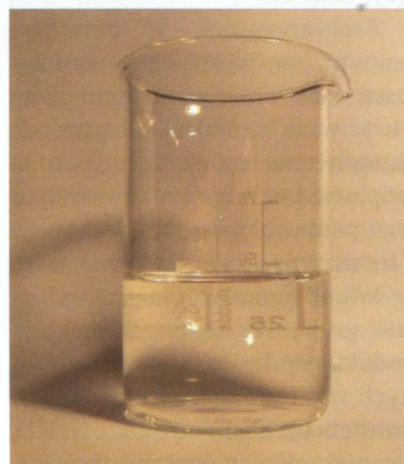
Cukry mogą pochodzić ze specjalistycznego sklepu chemicznego, ale równie dobrze (i bardziej ekonomicznie) można zastosować spożywczą glukozę lub fruktozę.

Jako pierwsze, dobrze jest przygotować roztwory barwników:

- roztwór błękitu metylenowego: 0,20 g  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  w 50 cm<sup>3</sup> wody,
- roztwór resazuryny: 0,15 g  $C_{12}H_7NO_4$  w 50 cm<sup>3</sup> wody.

Roztwory są stosunkowo trwałe i mogą być przechowywane przez dłuższy czas.

Kolejnym etapem doświadczenia jest sporządzenie roztworu podstawowego. W 100 cm<sup>3</sup> trzeba rozpuścić 2 g wodorotlenku sodu i około 3 g jednego ze wspomnianych wcześniej cukrów, np. glukozy (fot. 1). Roztwór jest nietrwały, powinien zostać wykorzystany jak najszybciej!



Fot. 1. Alkaliczny roztwór glukozy

Rozpoczynając pokaz, należy do dwóch osobnych, niewielkich buteleczek wlać po około 10 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego, a następnie do każdej z nich dodać po kilka kropli roztworu jednego z barwników. Trzeba pamiętać, by w naczyniu ponad cieczą znajdowała się odpowiednia ilość powietrza, ponieważ tlen atmosferyczny jest jednym z reagentów w opisywanej reakcji!

Oczywiście, początkowo roztwory przyjmują barwy charakterystyczne dla każdego z barwników: roztwór błękitu metylenowego jest niebieski, a resazuryny czerwony [2].

Wystarczy jednak pozostawić ciecze w spokoju, a po pewnym czasie (od kilku sekund do kilku minut) ich barwa zacznie stawać się coraz mniej intensywna. Oba roztwory stają się w końcu całkowicie bezbarwne i klarowne (fot. 2).

Kiedy jednak potrząsnąć buteleczkami, roztwory na powrót

przyjmują swoje intensywne, charakterystyczne barwy (fot. 3)! Ciecze pozostawione w bezruchu ponownie odbarwiają się, a czas potrzebny na to jest tym dłuższy, im bardziej intensywnie były wytrząsane. Efekt można powtarzać nawet kilkanaście razy. Doświadczenie można też przeprowadzać w większej skali, zwiększając odpowiednio objętości roztworów.

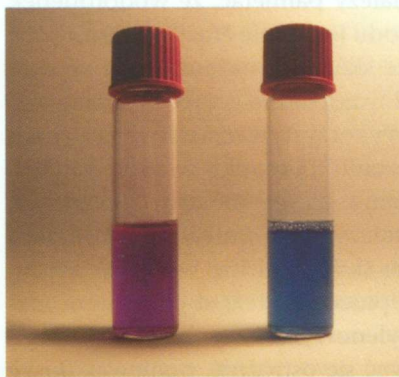
### Wyjaśnienie

Zaobserwowane w prezentowanym doświadczeniu zmiany barw roztworów są efektem przeciwstawnych reakcji biegnących w roztworze: redukcji i utleniania odpowiednich barwników, w tym przypadku błękitu metylenowego i resazuryny.

Wśród cukrów można wyróżnić grupę tak zwanych cukrów redukujących, to jest wykazujących zdolność do redukcji innych substancji chemicznych. Należą do niej, między innymi, monosacharydy, takie jak glukoza i fruktoza oraz oligosacharydy, np. laktoza. Wspólną ich cechą jest to, że wykazują one pozytywną reakcję w próbach Tollensa, Trommera, Fehlinga i Benedicta [3].



Fot. 2. Odbarwione roztwory



Fot. 3. Barwne roztwory po wstrząśnięciu, po lewej roztwór zawierający resazurynę, po prawej błękit metylenowy

Do zajścia reakcji konieczny jest alkaliczny odczyn środowiska reakcji. Zapewnia je dodatek mocnej zasady – wodorotlenku sodu.

Glukoza lub inny cukier redukujący utlenia się kosztem barwnika (błękitu metylenowego lub resazuryny) do glukonianu. Same barwniki ulegają wtedy redukcji do bezbarwnych leukozwiązków, co obserwujemy jako odbarwienie.

Potrząsanie wprowadza do cieczy pewną ilość tlenu z powietrza, co powoduje szybkie utlenienie leukozwiązków na powrót do postaci barwnej, przy czym tlen ulega redukcji do nadtlenku wodoru  $H_2O_2$  lub wody  $H_2O$  [4]. Stan ten nie jest jednak trwały, ponieważ ponownie dochodzi do ich redukcji za sprawą glukozy. W ten sposób cykl przemian barwnych można kontynuować aż do wyczerpania reagentów.

mgr Marek Ples  
marek.ples@o2.pl  
www.weirdscience.eu

### Literatura:

- [1] Orlińska I., *Chemia na wesoło*, Chemia w Szkole, 4 (2014), Wydawnictwo Edupress, str. 27-28
- [2] Bueno C., Villegas M. L., Bertolotti S. G., Previtali C. M., Neumann M. G., Encinas M. V., *The Excited-State Interaction of Resazurin and Resorufin with Amines in Aqueous Solutions. Photophysics and Photochemical Reaction*, *Photochemistry and Photobiology* 76 (4), 2002, str. 385-390,
- [3] Sienko M., Plane R., *Chemia. Podstawy i zastosowania*, PWN, Warszawa, 1999
- [4] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997

## Warunki prenumeraty czasopism w 2015 roku

### I. PRENUMERATĘ NA 2015 ROK MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- Przez internet: zakładka Prenumerata 2015 na stronie [www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl) i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- e-mail: [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com)
- faksem: (22) 6410201
- listownie: Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

### Cena prenumeraty w 2015 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
<b>Dwumiesięczniki</b>				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Geografia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
<b>Kwartalnik</b>				
Język Niemiecki	4 (2+2)	30,00	120,00	60,00

**Zamów prenumeratę przez Internet**  
[www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)

### II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

1. Zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie [www.prenumerata.ruch.com.pl](http://www.prenumerata.ruch.com.pl) Eventualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: [prenumerata@ruch.com.pl](mailto:prenumerata@ruch.com.pl) lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
2. GARMOND PRESS – tel. 22-836-69-21 [prenumerata.warszawa@garmondpress.pl](mailto:prenumerata.warszawa@garmondpress.pl),
3. KOLPORTER S.A. – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: [www.kolporter.com.pl](http://www.kolporter.com.pl)
4. POCZTA POLSKA – zamówienia w wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: [www.poczta-polska.pl](http://www.poczta-polska.pl). Infolinia w godz. 8<sup>00</sup>–22<sup>00</sup>: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).
- III. NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE z lat 2013 i 2014, dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: [szewczyk24@gmail.com](mailto:szewczyk24@gmail.com)

# Błędy popełniane przez autorów podręczników i nauczycieli w procesie kształcenia chemicznego

Jan Rajmund Paško

**C**hemia, uchodząca za przedmiot trudny dla uczniów, zgodnie z wszelkimi przesłankami natury psychologicznej nie powinna nastroczać trudności w przyswojeniu ze zrozumieniem jej treści. Błędy popełniane przez nauczycieli, błędne źródła przekazu w czasie nauki tego przedmiotu odbijają się, tak jak w innych przedmiotach, na wynikach pracy nauczyciela. Niepowodzenia uczniów i tym samym niepowodzenia dydaktyczne nauczycieli można wyeliminować znając ich przyczyny, a w tym przypadku błędy popełniane w procesie dydaktycznym.

## Opis budowy atomu

Błędy natury dydaktycznej często łączą się też z błędami natury merytorycznej. Każde pojęcie naukowe w miarę postępu w badaniach, a ma to miejsce w naukach przyrodniczych, ulega pewnym zmianom. Zmiany te mogą być niewielkie, ale mogą też gruntownie zmienić definicje. Przykładem takich zmian dotyczących wyobrażenia o strukturze jest opis budowy atomu. W ciągu wielu lat ulegał on pewnym zmianom, które powodowane były nowymi odkryciami naukowymi oraz nieprzystawaniem tego modelu do pewnych praw fizycznych. Powodowało to poszukiwanie nowego modelu, który byłby weryfikowalny poprzez zachodzące zja-

wiska. Tak też zmieniały się modele atomów. A przecież jednym z pierwszych był model, w którym przestrzeń wokół jądra wypełniona była elektronami. Model taki oddawał fakt istnienia jądra i elektronów. Niezbyt docieklivi uczeń wyczuwa niezgodność tego modelu z wiadomościami z fizyki, dotyczącymi oddziaływania cząstek o przeciwnych ładunkach elektrycznych. Dlatego też, aby pokonać tę nieścisłość, wprowadzono model z poruszającymi się wokół jądra elektronami.

Obecnie w dydaktyce funkcjonują dwa modele. Jeden z przed około 100 lat nazywany powszechnie błędnie modelem atomu Bohra, gdyż właściwie to jest model Rutherforda (Bohr opracował model budowy atomu wodoru). Drugi

model jest późniejszy i określany jako kwantowy model budowy atomu.

Aby w pełni zrozumieć, dlaczego nauczając o budowie atomu bardzo często popełniamy duży błąd, musimy wcześniej rozstrzygnąć problem natury merytorycznej, co wiąże się z udzieleniem odpowiedzi na dwa podstawowe pytania.

1. Czy kwantowa teoria budowy atomu jest prawdziwa i czy jest ona udokumentowana w sposób naukowy?
2. Czy teorie: posługujące się modelem Rutherforda oraz kwantowa są ze sobą sprzeczne, a jeżeli tak, to w jakim zakresie?

Udzielenie odpowiedzi na te pytania pozwoli nam przejść do dalszych rozważań już natury dydaktycznej.

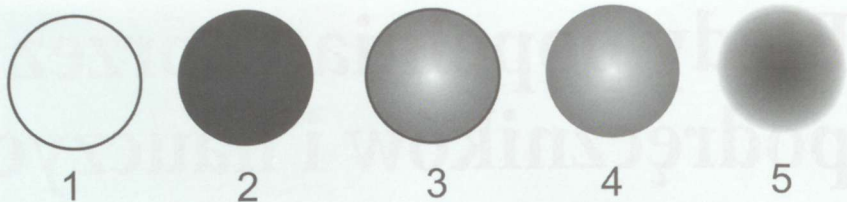


Według obecnego stanu wiedzy tylko teoria kwantowa jest aktualnie prawdziwa. Pozwala ona dokładnie opisać stan elektronów w danym atomie, pozwala też na przewidzenie preferowanych wartościowości pierwiastków w cząsteczkach związków chemicznych. Natomiast obie te teorie są sprzeczne w wielu punktach oraz nie są powiązane ze sobą, to znaczy jedna z nich nie jest rozszerzeniem ani uzupełnieniem drugiej. Przykładem może być problem ruchu elektronów. Jak wyobrazić sobie elektrony krążące wokół jądra w przypadku orbitalu typu p? A o istnieniu takiego orbitalu przekonuje nas jego fotografia (Castelvecchi 2010).

Obecnie w nauczaniu chemii na niższych szczeblach edukacji przedstawia się uczniom model atomu Rutherforda–Bohra, natomiast na wyższym szczeblu edukacji przedstawia się model kwantowy. Model kwantowy jest trudny i – jak twierdzą nauczyciele – uczniowie nie mogą go zrozumieć. Nic w tym dziwnego, skoro zostaje popełniony błąd dydaktyczny. To nie model kwantowy jest trudny do zrozumienia, tylko w tym przypadku zachodzi transfer ujemny. Oznacza to, że wcześniejsze mocno zakodowane wyobrażenie jest trudno zastąpić nowym, zwłaszcza gdy pewne elementy są ze sobą sprzeczne (krążenie elektronów i chociażby kształt orbitalu p). W tym przypadku na wcześniejszym etapie edukacji popełniono błąd merytoryczny, a zarazem i dydaktyczny, przez co uniemożliwiono wielu uczniom zrozumienie modelu kwantowego. W tej sytuacji można stwierdzić, że dydaktycy zapomnieli o znanej od dawna zależności, że pierwsze kodowanie jest najmocniejsze, konsekwencją czego jest między innymi transfer ujemny.

### Synektyka

Innym błędem dydaktycznym, występującym między innymi



Rys. 1.

w nauczaniu chemii, jest błędne stosowanie synektyki. Synektyka od dawna wykorzystywana jest przez naukowców i nauczycieli do tłumaczenia wielu zagadnień. Jednak ramy naukowe nadał jej dopiero Gordon w połowie XX wieku. W synektyce wyróżniamy cztery mechanizmy operacyjne: analogia prosta, analogia personalna, analogia symboliczna, analogia fantastyczna.

Synektyka pozwała na przedstawienie tego co nowe, nieznane, trudne do zaobserwowania poprzez wykazanie analogii do tego, co bliskie i znane uczniowi. Jednak stosowanie jej zbyt nachalnie (choć na danym etapie nauczania nie ma takiej konieczności) przynosi wręcz ujemny skutek. Część uczniów przyjmuje obrazowanie synektyczne jako obraz rzeczywisty.

Porównanie atomu do kulki jest synektką, jednak w tym przypadku nie jest to szkodliwe, gdyż atom ma kształt zbliżony do kuli. Natomiast nadawanie atomowi cech ludzkich jest już błędem, przecież atomy nie są istotami żywymi. To niby urozmaicenie, wypacza jednak prawidłowe wyobrażenie, lub go wręcz uniemożliwia. Jak w umyśle ucznia ma być zapisany obraz atomu? Czy jest to kulka, czy ludziki z rączkami, a może to pajacyki, czy wreszcie coś zupełnie innego? Te sprzeczności docierające do umyślu ucznia uniemożliwiają powstanie prawidłowego wyobrażenia o atomie. Wiemy, że wokół jądra roztacza się chmura elektronowa, której gęstość w miarę oddalania się od jądra dąży do zera, osiągając tę wartość w nieskończoności. Jednak gęstość ta maleje

wykładniczo z odległością, dzięki czemu już w niewielkiej odległości od jądra jest ona bardzo mała. Na rys. 1 pokazano schematy, jak autorzy podręczników, a za nimi i nauczyciele, z uporem przedstawiają atom jako okrąg z wyraźną granicą w postaci linii wyznaczającej okrąg (1) lub jako koło (2) ewentualnie z cieniowaniem co ma bardziej oddawać przestrzenny charakter atomu (3, 4). Natomiast do rzadkości należy rysunek, który najlepiej oddaje wygląd atomu (5).

W pewnym sensie można uznać za synektkę oznaczenie w układzie okresowym tła, na którym podane są symbole metali jako niebieskie, a tła, na którym umieszcza się symbole niemetale – jako różowe. To oznaczenie nie przynosi zakłócenia procesu przyswajania wiedzy. Jednak można zaobserwować stosowanie skrótów określanych jako myślowe: metale niebieskie, a niemetale różowe. Konsekwencją takiego skrótu było stwierdzenie przez ucznia, (gdy miał wymienić cechy metali) „metale są niebieskie”.

Pewne pojęcia w chemii używane są od dawna, a ich określenie powstało niekiedy przed poznaniem faktycznej struktury mikroświata. Przykładem takiego pojęcia jest wartościowość. Wartościowość historycznie ujmowana w formie graficznej przedstawiana była jako kreska, a konkretnie odcinek łączący symbole pierwiastków lub we wzorach uważanych za modele kreska ta łączyła dwie kulki. Jeżeli dany pierwiastek określano jako dwuwartościowy, to pomiędzy symbolami znajdowały się dwie kreski. Ta kreska używana jako

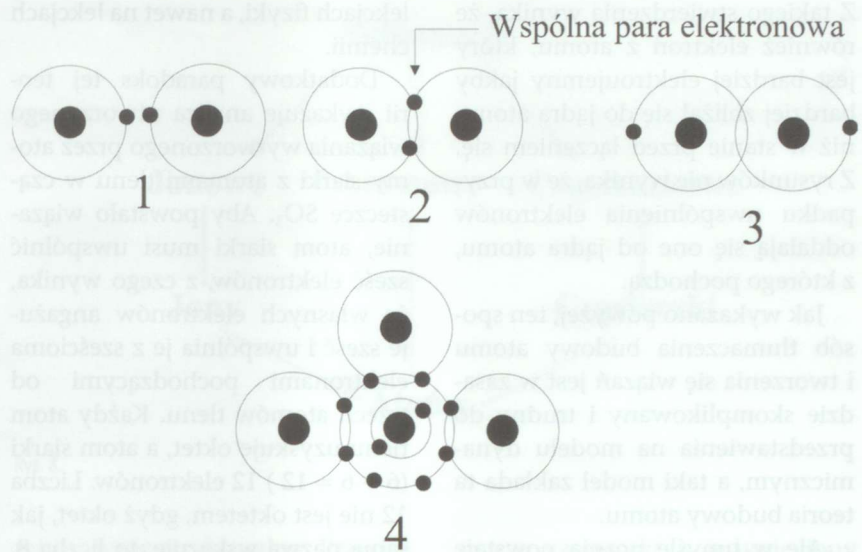
łącznik dwóch atomów zaistniała następnie w rysunkach synektycznych jako rączka, którą jeden atom podaje drugiemu. W efekcie używania takiej synektyki można usłyszeć, że wartościowość to ilość rączek, które podaje jeden atom drugiemu. W tym przypadku popełnia się błędy zarówno merytoryczne, jak i dydaktyczne.

### Wartościowość

Obecnie w gimnazjum definicja wartościowości sprowadza się do stwierdzenia, że jest to liczba wiązań, jakie tworzy dany atom w połączeniu z atomem jednowartościowym. Natomiast samo wiązanie przedstawia się jako kreskę. Takie zdefiniowanie wartościowości wsparte wspomnianą wizualizacją pozwala na łatwe znalezienie analogii synektycznych. W tym przypadku popełniono kilka błędów równocześnie. Po pierwsze w członie definiującym używa się terminu wcześniej niezdefiniowanego. Oznacza to, że zakłada się, iż uczeń intuicyjnie zrozumie, co to jest pierwiastek (lub w niektórych podręcznikach atom) jednowartościowy.

Wartościowość na poziomie gimnazjum można bez większego błędu określić jako liczbę elektronów, którą dany atom przyjmuje, oddaje lub udziela. Taka definicja jest dla ucznia prosta i nawiązuje do budowy atomu. Wkomponowuje się ona bardzo dobrze w jednolity i logiczny model mikroświata, a co najważniejsze – nie odwołuje się do przestarzałych stwierdzeń, które powstały na drodze dedukcji ponad 100 lat temu.

Tłumacząc łączenie się atomów, można powiedzieć, że w podręcznikach króluje teoria oktetu elektronowego, według której atomy udziela lub oddają albo przyjmują elektrony w takiej ilości, aby na ostatniej powłoce zwanej walencyjną pozostało 8 elektronów. Wyjątek stanowią te atomy, które mają tylko jedną powłokę, na któ-



Rys. 2.

rej mogą znajdować się tylko dwa elektrony. Konsekwencją takiego przedstawienia budowy atomu jest stwierdzenie: ponieważ atomy gazów szlachetnych mają oktet elektronów na powłoce walencyjnej (wyjątek stanowi atom helu mający tylko dwa elektrony na powłoce walencyjnej), nie wchodzi w reakcje z innymi atomami, co jak wiadomo nie jest prawdziwe w przypadku większości gazów szlachetnych. (Znanych jest obecnie kilkadziesiąt cząsteczkowych związków chemicznych gazów szlachetnych, między innymi z chlorowcami i tlenem. Nie otrzymano dotychczas takich związków chemicznych w przypadku helu i neonu).

Nie wdając się w szczegóły, teoria ta w wydaniu szkolnym nie wytrzymuje krytyki z punktu widzenia naukowego, gdyż jest sprzeczna z powszechnie przyjętą i obowiązującą kwantową teorią budowy atomu. Również jest błędna z punktu dydaktycznego. Chociaż niektórzy uważają, że jest ładna i łatwa. Na danym etapie edukacji każda odpowiednio przekazana, czyli dopasowana do poziomu odbiorcy teoria jest łatwa. Teoria ta wprowadza dysonans poznawczy, powodując że budowa atomu jest przez uczniów opanowywana wyłącznie pamięciowo,

gdyż w samym tłumaczeniu wiązania dochodzi do sprzeczności natury logicznego rozumowania. Na rys. 2 przedstawiono schematycznie rysunki znajdujące się w podręcznikach szkolnych. Okręgami zaznaczono tory, po których – według autorów – krążą elektrony. Elektrony krążą wokół jądra (1), po połączeniu tworzy się wspólna para (2). Jednak elektrony dalej muszą krążyć, a więc czy będą dalej udzielnione, jeżeli oddalą się od siebie (3)? Model dynamiczny tłumaczy się jedną możliwością, którą można pokazać pod warunkiem, że zakłada się statyczną budowę atomu, a to jest niezgodne nawet z założeniami w tym błędnym tłumaczeniu.

Na rysunku 2 pokazany jest schemat modelu (4) cząsteczki amoniaku z powstałymi wiązaniami. Dalszym udziwnieniem jest wytłumaczenie powstania wiązania atomowego spolaryzowanego, które występuje prawie we wszystkich cząsteczkach zbudowanych z atomów różnych pierwiastków (np. woda, chlorowódz, amoniak). Uczniowie otrzymują informację, że w wiązaniu atomowym spolaryzowanym wspólna para wiążąca przesunięta jest w kierunku atomu mającego większą zdolność przyciągania elektronów.

Z takiego stwierdzenia wynika, że również elektron z atomu, który jest bardziej elektroujemny jakby bardziej zbliżał się do jądra atomu niż w stanie przed łączeniem się. Z rysunków nie wynika, że w przypadku uwspólnienia elektronów oddalają się one od jądra atomu, z którego pochodzą.

Jak wykazano powyżej, ten sposób tłumaczenia budowy atomu i tworzenia się wiązań jest w zasadzie skomplikowany i trudny do przedstawienia na modelu dynamicznym, a taki model zakłada ta teoria budowy atomu.

Ale w umyśle ucznia powstaje sprzeczność też z innego powodu. Na lekcjach fizyki wykazuje się, że ładunki jednoimienne odpychają się. Jak w takim razie wytłumaczyć wiązanie poprzez wytworzenie się układu trwałego z ładunków odpychających się? Takie podejście do nauczania chemii eliminuje u ucznia chęć myślenia, integrowanie wiedzy pomiędzy przedmiotami szkolnymi, a co za tym idzie i dziedzinami nauki. W tym przypadku żadne uogólnienia nie mają racji bytu, gdyż w tej teorii są one inne niż w teoriach poznanych na

lekcjach fizyki, a nawet na lekcjach chemii.

Dodatkowy paradoks tej teorii wykazuje analiza utworzonego wiązania wytworzonego przez atomy siarki z atomami tlenu w cząsteczce  $\text{SO}_3$ . Aby powstało wiązanie, atom siarki musi uwspólnić sześć elektronów, z czego wynika, że własnych elektronów angażuje sześć i uwspólnia je z sześcioma elektronami pochodzącymi od trzech atomów tlenu. Każdy atom tlenu uzyskuje oktety, a atom siarki ( $6 + 6 = 12$ ) 12 elektronów. Liczba 12 nie jest oktetem, gdyż oktety, jak sama nazwa wskazuje, to liczba 8. Jak w tym przypadku umysł ucznia ma poprawnie kodować informację? Powstaje dysonans poznawczy, który wypacza proces prawidłowego przyswajania wiedzy.

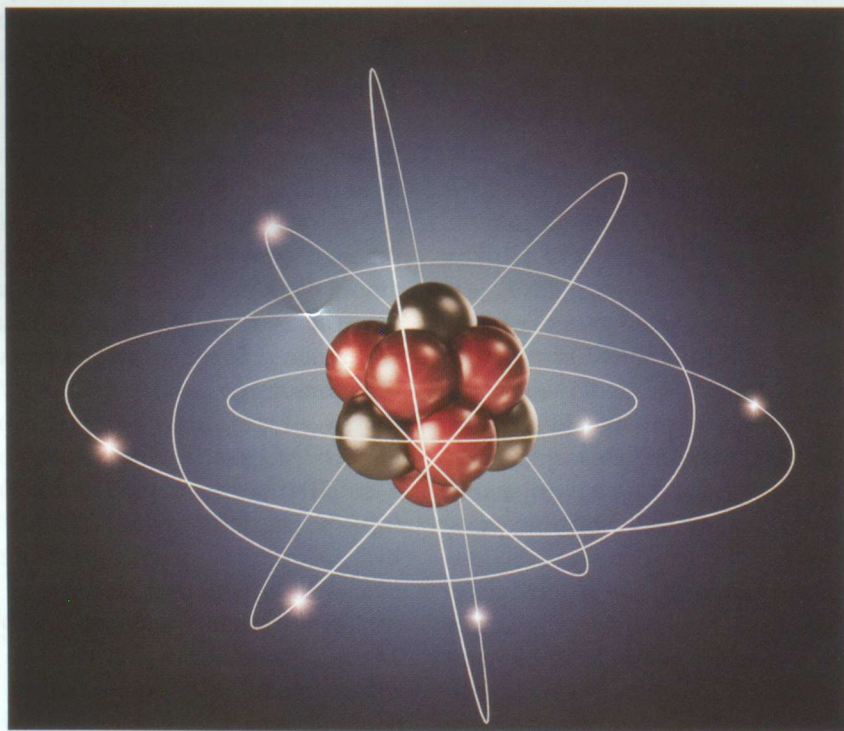
Dodatkowym utrudnieniem w teorii oktety jest brak możliwości wytłumaczenia, dlaczego gazy szlachetne (argon, krypton i ksenon, radon jako promieniotwórczy nie jest uwzględniany) mogą tworzyć związki chemiczne o budowie cząsteczkowej. Jak w teorii oktety wytłumaczyć różną wartościowość niektórych pierwiastków w zwią-

kach chemicznych np. siarki, 2, 4, 6 lub chloru 1, 3, 5, 7? Dlaczego pierwiastki grup określanych jako główne wykazują głównie wartościowości parzyste lub nieparzyste?

Teoria oktety straciła na swojej aktualności już w latach 30. XX wieku, gdy powstała kwantowa teoria budowy atomu. Pojęcie oktety jako idealnej konfiguracji elektronów w atomie straciło dodatkowo na swej aktualności w momencie, gdy okazało się, że można otrzymać cząsteczkowe związki chemiczne większości gazów szlachetnych (z wyjątkiem helu i neonu, co można wytłumaczyć posługując się kwantową teorią budowy atomu). Dlatego wydaje się koniecznym wprowadzenie kwantowej teorii budowy atomu, jako po pierwsze aktualnej z punktu widzenia naukowego. Po drugie jest ona spójna i pozwala na proste wytłumaczenie wielu zachowań substancji chemicznych. A po trzecie nie powoduje u uczniów transferu ujemnego, przez co zwiększa efektywność kształcenia chemicznego.

### Nieprawidłowa hierarchia pojęć

Jeden z błędów dydaktycznych popełnianych w czasie nauczania polega na stworzeniu w umyśle ucznia nieprawidłowej hierarchii pojęć. Taki błąd jest popełniany w przypadku nauczania o strukturze materii. Pojawia się on u niektórych dydaktyków, którzy wprowadzają zapis równania reakcji na poziomie cząsteczkowym, jonowym, elektronowym, kwantowym. Sugeruje to, że każde równanie reakcji można zapisać za pomocą wzorów cząsteczkowych lub uwzględniając jony, ewentualnie przejścia elektronowe, lub zmianę konfiguracji elektronowej, ewentualnie zapisane według reguł stosowanych w chemii kwantowej. (Faktycznie inaczej powinno zapisywać się równanie reakcji, w której powstają lub biorą udział jony, a inaczej równanie reakcji, w któ-

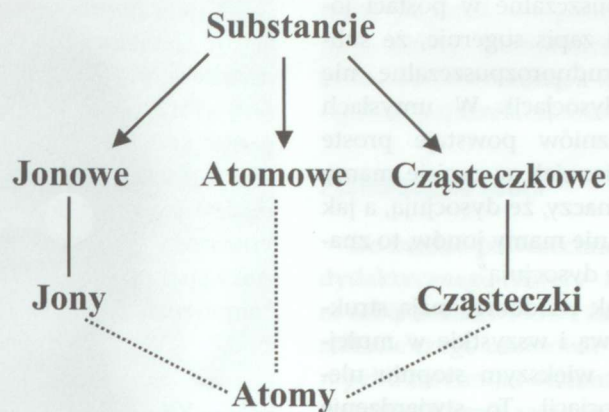




rym produktami i substratami są cząsteczki).

Stosowanie tego rodzaju zapisów utrwala przekonanie o jednolitej strukturze substancji chemicznych. A przecież faktycznie wszystkie otaczające nas substancje mają strukturę cząsteczkową lub jonową. Wyjątek stanowią gazy określone jako szlachetne, które występują w postaci atomów. Odrębnym zagadnieniem jest struktura czystych metali lub niektórych stopów metali. Stosując pewne uproszczenie przyjmuje się, że stan metaliczny spowodowany jest występowaniem jakby megacząsteczek składających się z atomów metali, otoczonych połączonymi orbitalami z każdego atomu.

Utrwaliło się przekonanie, którego korzenie sięgają historycznej wiedzy na temat budowy substancji chemicznych, że na początkowym etapie nauczania należy stosować zapisy, które możemy określić jako zapisy na poziomie molekularnym. Efektem tego jest wprowadzanie tylko pojęcia cząsteczki, pisanie wzorów sumarycznych, rysowanie wzorów strukturalnych w taki sam sposób zarówno dla substancji o strukturze cząsteczkowej, jak i o strukturze jonowej. Ten sposób podawania informacji powoduje utrwalenie przekonania o takiej samej strukturze wszystkich związków chemicznych. Utrwalenie takiego przekonania utrudnia, a w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwia wprowadzenie później pojęcia struktury jonowej. Zresztą autorzy niektórych podręczników informują o strukturze jonowej, ale w zapisie struktury dalej stosują identyczny zapis, jak w przypadku substancji o strukturze cząsteczkowej. Dlatego należy uważać za olbrzymi błąd dydaktyczny stosowanie strukturalnych wzorów kreskowych, w których kreska obrazuje wartościowość. Jest to dodatkowy błąd wynikający z niepełnego zrozumienia ter-



Rys. 3.

minu: wzór strukturalny. Przecież wzór strukturalny ma za zadanie pokazać, jak sama nazwa wskazuje, strukturę danej substancji, a jak wiadomo kreska we wzorze strukturalnym oznacza parę elektronów. Jeżeli jest to kreska łącząca ze sobą symbole pierwiastków, to oznacza ona wiążącą parę elektronów. Dlatego stosowanie wzorów strukturalnych utwierdza uczniów w przekonaniu, że wszystkie substancje mają taką samą strukturę.

Przyjmując w dalszym ciągu, że najmniejszym elementem pierwiastka jest atom, co wynika z definicji pierwiastka jako zbioru atomów posiadających taką samą liczbę protonów w jądrze musimy zdać sobie sprawę, że nie wszystkie atomy łączą się z innymi atomami tworząc cząsteczki. Atomy mogą też przechodzić w jony. Jony oddziałując na siebie tworzą substancje jonowe, natomiast atomy łącząc się ze sobą tworzą cząsteczki, a te dopiero składają się na substancję cząsteczkową. Dlatego faktycznie jedne substancje zbudowane są z cząsteczek, a inne z jonów (rys. 3).

Inny jest charakter wiązań w substancjach cząsteczkowych, gdy atomy są ze sobą powiązanie stechiometrycznie w cząsteczki. W tych substancjach pomiędzy sobą oddziałują także cząsteczki. W tym przypadku można mówić o wiązaniach kierunkowych. Natomiast w przypadku jonów, nie łączą się

one w cząsteczki, a jedynie jony oddziałują na siebie. Oddziaływanie to nie jest jednak kierunkowe, a przestrzenne. Każdy jon jest źródłem własnego pola elektrycznego, które oddziałuje we wszystkich kierunkach. Dlatego też w substancjach o strukturze jonowej nie można wyróżnić cząsteczek. Stosując duże uproszczenie można stwierdzić, że każda substancja jest jakby megacząsteczką.

W celu wyeliminowania takiego błędu już na początkowym etapie kształcenia chemicznego należy przedstawić strukturę substancji zgodnie z ich budową, czyli mówić o strukturze jonowej związków o budowie jonowej i mówić o strukturze cząsteczkowej w przypadku substancji o budowie cząsteczkowej. Te dwa rodzaje struktury powinny wprowadzać się prawie równolegle, aby jedno z wyobrażeń nie zdominowało drugiego. (Paśko, Nodzyńska 2009)

Brak wyróżniania struktury jonowej w zapisie wzorów strukturalnych prowadzi do wypaczenia poglądu na strukturę materii, a tym samym uniemożliwia poprawne i pełne zrozumienie zachodzących procesów chemicznych.

Jednym z błędów natury zarówno merytorycznej, jak i dydaktycznej jest powszechnie stosowanie zapisu, w którym sole trudnorozpuszczalne zapisuje się w postaci wzoru sumarycznego, a substancje

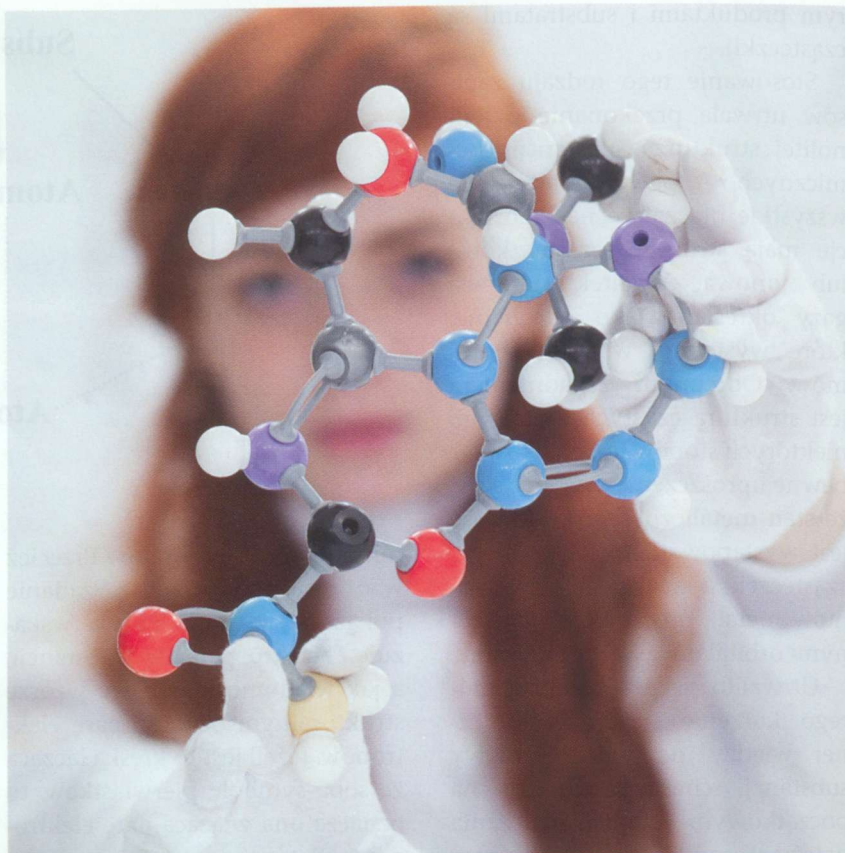
łatworozpuszczalne w postaci jonów. Taki zapis sugeruje, że substancje trudnorozpuszczalne nie ulegają dysocjacji. W umysłach wielu uczniów powstaje proste kodowanie: „jak w zapisie mamy jony, to znaczy, że dysocjują, a jak w zapisie nie mamy jonów, to znaczy, że nie dysocjują”.

Sole, jak wiadomo, mają strukturę jonową i wszystkie w mniejszym lub większym stopniu ulegają dysocjacji. To stwierdzenie jest w pełni prawdziwe, o czym świadczą iloczyny rozpuszczalności soli trudnorozpuszczalnych. Iloczyn rozpuszczalności w pewnym uproszczeniu jest to iloczyn stężeń molowych jonów w roztworach nasyconych tych soli w danych warunkach. Od stwierdzenia, że nie dysocjują, jest już blisko do stwierdzenia, że nie mają struktury jonowej – a to jest niezgodne z prawdą.

### Zdezaktualizowana teoria

Z niewiadomych bliżej powodów w edukacji chemicznej dominuje tzw. teoria kwasów i zasad, określana jako koncepcja Arrheniusa. Teoria ta dawno już uległa dezaktualizacji. Stosowana w niej terminologia wypacza faktyczne właściwości substancji. W pewnym sensie z jednej strony tłumaczy się, za jej pomocą, zachowanie substancji poprzez procesy zachodzące w mikroświecie. Jednak z drugiej strony odwołuje się ona do makroświata. Do celów edukacyjnych wydaje się obecnie najbardziej przydatna teoria, którą skrótowo można określić jako Brønsteda.

Wykorzystywanie teorii Arrheniusa w procesie edukacji jest błędem, zarówno z punktu merytorycznego, jak i dydaktycznego. Nauczanie czegoś, co jest nieaktualne z punktu widzenia naukowego, jest błędem merytorycznym. Natomiast brak spójności w tej teorii utrudnia nauczaniem zrozumie-



nie zachodzących zjawisk w otaczającym nas świecie, co należy uznać za błąd natury dydaktycznej. Ponieważ w świetle nowych faktów będących konsekwencją badań naukowych okazuje się że teoria „Arrheniusa” nie wiąże odczynu substancji z jej budową, wprowadzono modyfikację tej teorii, która jest jeszcze bardziej błędna. Na przykład, klasyczna definicja kwasów brzmiała: „kwasy są to substancje, które oddysocjują jon wodorowy”, natomiast zasady to „substancje, które oddysocjują jon wodorotlenkowy”.

Problem pojawił się w przypadku wodnego roztworu amoniaku. W wodnym roztworze amoniaku występują grupy wodorotlenkowe, ale nieznanym jest związek o wzorze  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Dlatego też zmodyfikowano brzmienie definicji i dzięki temu możemy w podręcznikach znaleźć stwierdzenie, że kwasy to substancje zwiększające stężenie jonów wodorowych w roztworze, a zasady to substancje zwiększające stężenie

jonów wodorotlenkowych w roztworze. Dzięki temu także amoniak nadal możemy zakwalifikować do zasad. Błąd tej definicji jest bardzo duży, gdyż według niej, np. do kwasów zaliczamy tlenki kwasowe oraz sole wywodzące się od mocnych kwasów i słabych wodorotlenków, gdyż substancje te rozpuszczone w wodzie zwiększają stężenie jonów wodorowych. Podobnie do zasad należy, na podstawie tej definicji, zaliczyć metale I układu okresowego, tlenki metali grupy I i II oraz sole wywodzące się od mocnych wodorotlenków i słabych kwasów.

Schemat dysocjacji kwasu solnego, jak powszechnie się nazywa wodny roztwór chlorowodoru lub używając nazwy kwasu chlorowodorowego, zgodnie z teorią Arrheniusa zapisuje się w postaci:



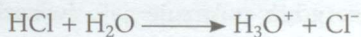
Zapis ten nie budzi wątpliwości u zawodowych chemików, jednak dla uczniów jest on nieprecyzyjny,

a w kontekście innego zapisu może wywoływać błędne skojarzenia. Z podobnym zapisem uczniowie stykają się w czasie nauki chemii:



Zapis ten ilustruje rozpad na jony chlorku sodu. Z zapisu nie możemy wnioskować czy jony te powstają w wyniku oddziaływania rozpuszczalnika polarnego najczęściej wody, czy też ich pojawienie jest wynikiem stopienia się substancji. Jednak w umyśle ucznia te dwa zapisy są, ze względu na schemat, bardzo podobne do siebie. Dlatego wiedząc, że chlorek sodu rozpada się na jony, uczeń sądzi, że chlorowódz zapewne z tego samego powodu rozpada się na jony. Skoro chlorek sodu zbudowany jest z jonów, to zapewne i chlorowódz zbudowany jest z jonów. W ten sposób, chcąc uprościć zapis dysocjacji, wprowadzamy utrudnienie w określaniu struktury danej substancji chemicznej. Z tego powodu uczniowie bardzo często przypisują strukturę jonową innym kwasom. Można powiedzieć, że w procesie edukacji chemicznej nie wskazano, w jaki sposób należy wnioskować o strukturze danej substancji, ograniczając się tylko do odróżnienia substancji o strukturze cząsteczkowej od tych o strukturze jonowej.

Natomiast zapis przebiegu reakcji



nie sugeruje już, że cząsteczka chlorowodoru ulega rozpadowi na jony. Powyższy przebieg procesu zachodzącego po wprowadzeniu chlorowodoru do wody można bardzo łatwo wykazać doświadczalnie (Paśko 2000) już na poziomie gimnazjum.

Analizując treści podręczników do chemii można odnieść w niektórych przypadkach wrażenie, że zawierają one stare stwierdzenia sprzed kilkudziesięciu lat, tylko w współczesnej formie językowej. W jednym z podręczników do chemii z początku XX wieku czytamy

„W roztworze wodnym mają kwaśny smak kwaśny, zmieniają w odpowiedni sposób barwę „wskaźników” jak np. lakmusu, który pod wpływem kwasu przybiera barwę czerwoną. Zasady wpływają w odpowiedni sposób na barwę wskaźników np. niebieszcą czerwony lakmus, z fenoloftaleiną dają czerwono-buraczkowe zabarwienie” (Duchowicz 1915).

### Stwierdzenia z początku XX wieku

Takie stwierdzenie na początku XX wieku nie dziwi, gdyż teoria Brønsteda powstała dopiero w latach 20. XX wieku. Jednak na początku XXI wieku należy używać poprawnych, zgodnych z obecnym stanem nauki stwierdzeń. Zmiany barwy wskaźników określanych od dawna jako wskaźniki kwasowo-zasadowe nie powodują ani kwasy ani zasady. Po rozszyfrowaniu mechanizmu reakcji okazało się, że nie kwasy czy zasady lub wodorotlenki zmieniają barwę wskaźnika, a jony oksoniowe i wodorotlenkowe. Gdyby tak nie było, to wiele soli w roztworach wodnych nie powodowałoby zmiany barwy wskaźników.

W niektórych podręcznikach można spotkać stwierdzenia jakby odpisane z podręczników do chemii sprzed około stu lat, ale zmienionych i uproszczonych. Mówi się o papierkach lakmusowych, których już nie stosuje się od kilkudziesięciu lat, ponieważ ich miejsce zajęły uniwersalne papierki wskaźnikowe. Pisząc o zmianie barwy papierka lakmusowego popełnia się co najmniej dwa błędy. Jednym z nich jest pominięcie faktu, że do stwierdzenia obecności kwasu stosowano niebieskie papierki lakmusowe, natomiast do stwierdzenia obecności wodorotlenków stosuje się czerwone papierki lakmusowe. Natomiast drugi czyni się, zamieszczając ilustracje, na których pokazuje się powszechnie stosowany do celów dydaktycznych uniwer-

salny papierek wskaźnikowy, mający barwę pomarańczową lub pomarańczowo-żółtą, a w podpisie figuruje papierek lakmusowy.

### Pomieszanie teorii

Do bardzo powszechnego błędu dydaktycznego należy mieszanie ze sobą teorii kwasów i zasad, w rezultacie czego uczniowie nie mogą w pełni zrozumieć co oznacza to, że aminy wykazują zasadowy charakter. Wodorotlenek sodu i potasu są to takie same wodorotlenki jak wodorotlenki innych metali. Jednak w tym przypadku bez dokładnego wyjaśnienia stosuje się określenie „zasada sodowa”, mając na myśli wodne roztwory wodorotlenków. Ale już bardzo stężone roztwory (ponad 44%) wodorotlenków metali I grupy układu okresowego nazywa się ługami. Zakłada się natomiast w nazewnictwie, że pod terminem: „wodorotlenek” należy rozumieć substancje stałą w strukturze, w której występują grupy wodorotlenkowe.

W tym zakresie panuje nadal ciągnący się od XIX wieku chaos, czego przykładem może być informacja zamieszczona na stronie internetowej: <http://portalwiedzy.onet.pl>. „Ług – wodny roztwór wodorotlenku sodu NaOH (zasada sodowa, soda żrąca, soda kaustyczna).

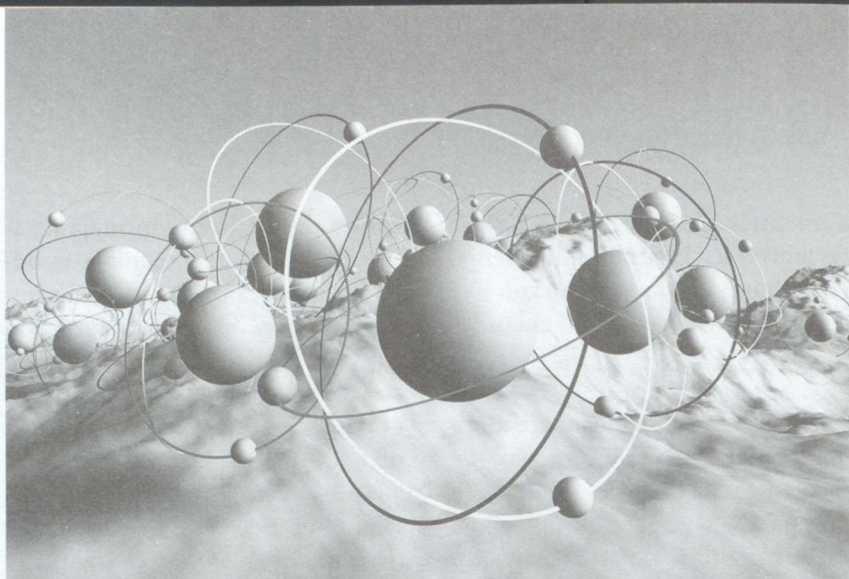
Termin: „zasada”, używany obecnie w procesie kształcenia chemicznego jest terminem wieloznacznym. Zasadą jest wodny roztwór wodorotlenku sodu, zasadą jest wodny roztwór amoniaku i zasadą jest amina. Uczeń najpierw styka się z terminem „zasada sodowa”, a kiedy to zakoduje, dochodzi nowa zasada: zasada amonowa. Jak uczeń ma pogodzić istnienie zasady amonowej z wcześniej poznaną zasadą sodową? Zasada sodowa powstaje w wyniku rozpadu wodorotlenku sodu (NaOH) na jony sodu i wodorotlenkowe, a z czego powstaje zasada amonowa, skoro wodorotlenek amonu nie istnieje?

Tworzenie sztucznych zapisów hydratów, nie istniejących w otaczających nas warunkach, jest spektakularne i dodatkowo obciąża pamięć ucznia. Dodatkowym problemem dla ucznia będzie zrozumienie zasadowego charakteru amin. Jeżeli uczeń wiąże wzór NaOH z nazwą: „zasada sodowa”, to będzie miał poważne kłopoty ze zrozumieniem, dlaczego aminy mają charakter zasadowy, skoro w ich cząsteczce nie znajdują się grupy wodorotlenkowe.

W związku z powyższym można stwierdzić, że nadszedł najwyższy czas, aby uporządkować nazewnictwo. Wodorotlenkami należy nazywać połączenia jonów metali z grupą wodorotlenkową. Po rozpuszczeniu w wodzie otrzymujemy wodny roztwór wodorotlenku. Natomiast zasada jest to substancja zdolna do przyłączenia protonu, a kwas – do oddania protonu. W ramach takiego nazewnictwa charakter zasadowy amin będzie widoczny, tak jak charakter zasadowy amoniaku.

Przyjmując zgodne z teorią Brønsteda definicje kwasów i zasad nie trzeba tworzyć błędnych definicji tych grup związków chemicznych, takich jak wspomniane wcześniej: „kwas to substancje zwiększające stężenie jonów wodorowych, a zasady stężenie jonów wodorotlenkowych”. Definicja ta jest błędna z kilku powodów, o czym wspomniano wcześniej. Dodatkowo nie uwzględnia ona faktu, że według aktualnych badań w roztworach wodnych nie występują jony wodorowe, a jony oksoniowe (dokładniej są one hydratami jonów oksoniowych).

Błędny jest nazywanie reakcji kwasów z wodorotlenkami reakcjami zobojętniania. Faktycznie zobojętnianie następuje tylko w przypadku reakcji mocnych kwasów z mocnymi wodorotlenkami (tymi, które w roztworach wodnych są całkowicie zdysocjowane.). W przeciwnym przypadku



nie osiągamy roztworu obojętnego, bo otrzymana sól ulega hydrolizie.

### Znikające prawa

Z podręczników szkolnych (a co za tym idzie i z lekcji chemii) co jakiś czas znikają, a potem znów pojawiają się w nich pewne prawa chemiczne. Przykładem jest prawo stałości składu. Prawo to uważano za bezwzględnie prawdziwe do lat 30. XX wieku. (Schottky 1930) Stwierdzane doświadczalnie odchylenia od tego prawa tłumaczono niedokładnością pomiaru, w tym przypadku głównie pomiarem masy. Jednak już około 80 lat temu doświadczalnie stwierdzono, że istnieje grupa związków chemicznych, których skład uzależniony jest od sposobu ich otrzymywania, choć odchylenia te nie są wielkie i sięgają najwyżej kilku procent. Związki te nazwano bertolidami, w odróżnieniu od daltonidów, w których był zachowany zawsze stały stosunek stechiometryczny (Dereń i inni 1975). Pomimo tego autorzy niektórych podręczników podają to już nieaktualne od wielu lat prawo chemiczne. A dydaktycy recenzenci „przyzymkają na to oko”. Dzieje się to za zgodą twórców podstaw programowych.

### Uproszczenia

Do dość często popełnianych błędów należy stosowanie pewnych uproszczeń. Uproszczenia te można podzielić na dwie grupy. Do jednej należy uproszczony opis reakcji hydrolizy, w którym stwierdza

się, że białka w wodzie rozpadają się na aminokwasy, estry w wodzie rozpadają się na kwasy i alkohole itp. A przecież związki te nie „rozpadają się”, tylko reagują z wodą, w wyniku czego powstają w pierwszym przypadku aminokwasy, a w drugim – kwasy i alkohole. Podobnie tłuszcze nie rozpadają się na glicerynę (glicerol, propanotriol) i kwasy, ale substancje te powstają w wyniku reakcji tłuszczów z wodą. Drugim rodzajem uproszczeń jest stwierdzenie, że w skład estrów wchodzi kwasy i alkohole. Stosowanie takich uproszczeń powoduje w umyśle ucznia błędne kodowanie, co odbija się na rozumieniu procesów zachodzących na poziomie mikroświata.

Można spotkać w zeszytach uczniów opis doświadczenia, wykonywanego w celu stwierdzenia, jaką część powietrza stanowi tlen. Doświadczenie jest dość efektowne, gdyż pokazuje jak świeczka zapalona pod kloszem, umieszczonym w naczyniu z wodą, po pewnym czasie gaśnie, a poziom wody w kloszu wyraźnie podnosi się do góry. Komentarz do tego jest oczywisty. Ubyło tlenu, gdyż został zużyty do spalania się świecy. Prawdą jest, że atomy tlenu reagują z atomami węgla zawartymi w parafinie, ale już przy zawartości około 16 % tlenu świeczka gaśnie (Mrowiec 2000). Z drugiej strony, zgodnie z równaniem reakcji – jaka objętość tlenu przereaguje, to powstanie taka sama objętość tlenku węgla(IV). Jak w tym przypadku zgodnie z prawdą wytłumaczyć

uczniom obserwowany efekt doświadczenia? Muszą tu odgrywać rolę także inne czynniki, które wynik doświadczenia czynią taki, jaki chcemy uzyskać.

## Terminologie

Odrębnym zagadnieniem jest używanie w procesie edukacji zamiennie opisów procesów zachodzących na poziomie makro i mikro. Przykładem może być stwierdzenie, że związek chemiczny jest złożony z połączonych ze

trwał w niektórych podręcznikach do dzisiaj. Z czasem coraz mniej czasu poświęcano nauczaniu bez zapisu równań reakcji przy pomocy symboli chemicznych, jednak relik ten pozostał nadal. Błędem jest brak wyraźnego przedstawienia, czym różni się zapis na poziomie makro od zapisu na poziomie mikro. Taki brak mocnego rozgraniczenia powoduje brak umiejętności interpretacji zapisu równania reakcji i powszechne przekonanie, że pierwiastki łączą się ze sobą, nie biorąc pod uwagę, że faktycznie to nie

Co faktycznie decyduje o odczynie roztworu? W czasie edukacji chemicznej uczniowie nabywają przekonania, że odczyn kwaśny powodują kwasy, a zasadowy zasady. A przecież od dawna wiadomo, że za odczyn kwaśny odpowiedzialne są w nadmiarze względem jonów wodorotlenkowych jony oksoniowe. Jony te powstają w procesie rozpuszczania różnego typu substancji w wodzie. Jednymi z nich faktycznie są kwasy, ale mogą to też być sole.

## „Unaukowienie” wiedzy

Powszechnym błędem w nauczaniu chemii jest, z jednej strony, zbyt uproszczenie przekazywanej wiedzy, a z drugiej – próba jej „unaukowania”. Te dwie tendencje można zauważyć w podręcznikach do gimnazjum. Jedni autorzy, upraszczając przekazywaną wiedzę, nie upraszczają obecnych poglądów naukowych, a sięgają do starych, zdezaktualizowanych poglądów. Unaukowanie znowu idzie w kierunku usiłowania wytłumaczenia jak najwięcej. A ponieważ w wielu przypadkach uczniowie nie są do tego przygotowani (np. brak odpowiedniej wiedzy matematycznej), przywołują stare nieaktualne poglądy, panujące wśród naukowców nawet sto lat temu. Ani jedno rozwiązanie, ani drugie nie czyni z chemii łatwego przedmiotu, nie mówiąc już o jego poziomie merytorycznym.

Innym błędem już właściwie natury dydaktycznej jest eliminowanie „rozumowego” dochodzenia do uzyskania rozwiązania danego zadania. Pokutuje modne w latach 70. korzystanie z pewnych schematów, wzorów. Istotne jest to, kogo kształcimy. W przypadku gimnazjów jest to kształcenie ogólne, mające nauczyć pewnego rodzaju logicznego rozumowania. Gotowe wzory są wygodne, gdy wykonuje się wielką ilość takich samych obliczeń.

**„W procesie edukacji należy pamiętać, że zbyt mała ilość przekazywanej wiedzy jest tak samo, a może nawet bardziej szkodliwa niż jej nadmiar. ■**

sobą trwale pierwiastków chemicznych. Z takim poglądem możemy spotkać się w starszych podręcznikach do chemii, np. z połowy XIX w. (Czyrniański 1857), ale takie uproszczenie w edukacji chemicznej na pierwszym etapie przedmiotowego nauczania chemii jest bez wątpienia błędem zarówno merytorycznym, jak i dydaktycznym. Konsekwencją tego jest brak wyraźnego rozgraniczenia terminologii z poziomu makro od terminologii z poziomu mikro. Brak wyraźnego rozgraniczenia tych terminów czyni chemię trudną, gdyż nie w pełni zrozumiałą.

Systematyczny kurs chemii w drugiej połowie XIX wieku zaczynał się od wprowadzenia podstawowych definicji i od zapisów równań reakcji chemicznych przy pomocy symboli. (Kauer 1874). Jednak już w pierwszej połowie XX wieku nauczanie chemii zaczynało od długiego wstępu bez wykorzystywania symboli chemicznych. (Duchowicz 1948). Symbole zostały wprowadzone dopiero w połowie roku szkolnego. Ten sposób edukacji chemicznej w szkole podstawowej, a następnie w gimnazjum prze-

pierwiastki, a atomy pierwiastków biorą udział w reakcji. Co jest już w pewnym sensie uproszczeniem.

## Uproszczone definicje

Popełnienie w procesie edukacji błędu polegającego na „uproszczeniu” definicji powoduje w konsekwencji powstanie błędu merytorycznego. Istnieje pewna grupa definicji, które z powodów dydaktycznych nie są odwracalne, co oznacza, że są one prawdziwe w pewnym zapisie, natomiast zamienienie członu definiowanego z definiującym powoduje ich błędność. Przykładem takiej definicji może być uproszczona, dopasowana do poziomu gimnazjum definicja amin. Brzmi ona „Związki w cząsteczkach, których znajduje się grupa  $\text{NH}_2$  zaliczamy do amin”. Odwrócenie kolejności powoduje błędną definicję, gdyż do amin zaliczamy jeszcze związki, np. w cząsteczce których znajduje się grupa  $\text{NH}$ . Przecież każda cząsteczka zawierająca w swym składzie grupę  $\text{NH}_2$  to amina, ale nie każda amina zawiera w cząsteczce grupę  $\text{NH}_2$ .

Z jednej strony dydaktycy chemii uważają, że dla ucznia chemia jest trudna, gdyż operujemy często pojęciami abstrakcyjnymi, ale z drugiej strony nie stwarzają możliwości rozwijania wyobraźni u uczniów. Wielu nauczycieli preferuje w rozwiązywaniu zadań chemicznych, dotyczących stężenia procentowego roztworów, stosowanie wzoru: stężenie procentowe jest to stosunek masy rozpuszczonej substancji do masy roztworu pomnożonego przez 100%. Co jest uczniowi łatwiej sobie wyobrazić stosunek dwóch wielkości, czy ilość substancji rozpuszczonej w 100 g roztworu?

Powszechnym błędem dydaktycznym jest przechodzenie od nazwy chemicznego związku nieorganicznego do jego wzoru sumarycznego, z wykorzystaniem do tego celu odpowiedniego schematu. Następnym etapem jest konstruowanie wzoru strukturalnego, które następuje na postawie wzoru sumarycznego. Aby rozwijać umiejętności ucznia i wykorzystać posiadaną przez niego dotychczas zdobytą wiedzę należy najpierw na podstawie nazwy, opierając się na informacjach zawartych w nazwie lub układzie okresowym, skonstruować wzór strukturalny. Dopiero w następnym etapie należy na podstawie wzoru strukturalnego obliczyć wzór sumaryczny.

Błędy zarówno merytoryczne, jak i dydaktyczne w przekazywaniu wiedzy chemicznej występują również na niższych szczeblach edukacji, począwszy już od nauczania początkowego. Aby przekazywane informacje były dla ucznia bardziej zrozumiałe, stosuje się zbyt duże uproszczenie polegające na eliminacji pewnych wyrazów z poprawnego stwierdzenia. Takie skrótove wypowiedzi powodują błędne kodowanie w umyśle ucznia, które potem jest trudne do wyeliminowania. Przykładem takich uproszczeń są dość często pojawiające się stwierdzenia,

np. "związki organiczne powstają w organizmach żywych", „w powietrzu znajdują się tlen i azot”. (Paško, Gwóźdź 2002)

W edukacji szkolnej uczniów zapoznaje się z wiedzą naukową, potoczną oraz często wypaczoną wiedzą naukową, którą można określić jako wiedzę szkolną, gdyż występuje ona obecnie głównie tylko w podręcznikach szkolnych. Przekazywanie uczniom tych trzech rodzajów wiedzy powoduje w umysłach chaos i prowadzi do dysonansów pojęciowych, co bez wątpienia nie stwarza u uczniów naukowego obrazu o chemii jako dziedzinie nauki.

W procesie edukacji w umyśle ucznia wiedza nienaukowa powinna być zastępowana wiedzą naukową. Jednak ostatnio obserwujemy proces odwrotny, wiedza potoczna zaczyna eliminować z podręczników szkolnych wiedzę naukową.

### Jak reformować kształcenie?

Chemia należy do jednego z przedmiotów szkolnych o olbrzymich walorach kształcących, rozwijających bardzo ważne umiejętności. Niepowtarzalność walorów kształcących tkwi w konieczności równoczesnego omawiania obserwowanych zmian zachodzących w świecie makro z równoczesnym wyjaśnianiem ich poprzez tłumaczenia procesów zachodzących w świecie mikro.

Przekazywane informacje z zakresu chemii powinny być poprawne pod względem meryto-

rycznym jak i dydaktycznym już od początku przebywania dziecka w szkole. (Paško J.R., Paško I. 2002)

Powstałe luki w przekazywanej naukowej wiedzy są wypełniane wiedzą potoczną, co obniża poziom wykształcenia ucznia.

Nauczanie chemii powinno wykształcać u uczniów umiejętność obserwacji, wnioskowania, jednym słowem – logicznego myślenia. Niestety w obecnej formie nauczanie chemii w dużej mierze propaguje nauczanie pamięciowe, gdyż przekazywane treści nie tworzą jasnej i logicznie powiązanej całości.

Dlatego należy zreformować program nauczania chemii tak, aby wyeliminować z niego jak najwięcej błędów merytorycznych i dydaktycznych. Wtedy dopiero uczniowie zrozumieją tajniki chemii, twierdząc, że należy ona do przedmiotów łatwych.

Jednak zmiany te powinny wyjść oddolnie, czyli sami nauczyciele powinni reformować nauczanie chemii, wymuszając na urzędnikach zmianę programu kształcenia chemicznego. Przykładem takiego oddolnego działania było wymuszenie na twórcach programu nauczania chemii „przeniesienie” układu okresowego pierwiastków chemicznych z liceum ogólnokształcącego do szkoły podstawowej.

dr hab. Jan Rajmund Paško, prof. nadzw.  
Uniwersytet Pedagogiczny  
im. Komisji Edukacji Narodowej,  
Kraków

Foto Fotolia

### Literatura:

- [1] Castelvechi D., *Kształt niewidzialnego* [w:] „Świat Nauki” 2010
- [2] Czerniański E., *Wykład Chemii Nieorganicznej*, nakład S. Orgelbranda, Warszawa 1857
- [3] Duchowicz B., *Chemia dla wyższych klas gimnazjalnych*, Jakubowski, Lwów 1915
- [4] Duchowicz B., *Wiadomości z chemii dla II klasy gimnazjów*, PZWS, Warszawa 1948
- [5] Dereń J., Jaber J., Pampuch R., *Chemia ciała stałego*, PWN Warszawa 1975
- [6] Kauer A., *Nauka fizyki i chemii, część trzecia chemia*, Nakł.: A Hölder, Wiedeń 1874
- [7] Mrowiec H., *Chemizm, funkcje i rodzaj doświadczenia projektowanego dla celów dydaktycznych* [w:] *Aktualne problemy edukacji chemicznej*, Opole 2000
- [8] Paško J.R., *Chemia część II dla gimnazjum*, s. 84, Kubajak, Krzeszowice 2000
- [9] Paško J.R., Gwóźdź A., *Treści chemiczne w nowych podręcznikach do przyrody dla IV klasy szkoły podstawowej*, Aktualni otázky výuku chemie, s. 92–93, Gaudeamus, Hradec Králové 2002
- [10] Paško J.R., Nodzyńska M., *Moja chemia: podręcznik dla gimnazjum. Cz. 1*, Wydaw. Kubajak, Krzeszowice 2009
- [11] Paško J.R., Paško I., *Nauczanie o strukturze materii w klasach I–III szkoły podstawowej*, Aktualni otázky výuku chemie, s. 131–133, Gaudeamus, Hradec Králové 2002
- [12] Schottky W., Wagner C.Z., *Physi. Chem.* B11, 163 1930
- [13] [http://portalwiedzy.onet.pl/16892,,,lug\\_sodowoy,haslo.html](http://portalwiedzy.onet.pl/16892,,,lug_sodowoy,haslo.html)

# Czy taki ten tłuszcz straszny, jak go malują?

Lipidy, popularnie nazywane tłuszczami, to związki stanowiące dużą i bardzo zróżnicowaną pod względem chemicznym grupę substancji pochodzenia naturalnego, izolowane z komórek i tkanek przez ekstrakcję niepolarnymi lub słabo polarnymi rozpuszczalnikami (eter, chloroform, toluen).

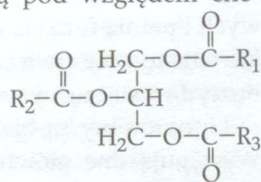
Joanna Kurek

## Co zaliczamy do lipidów?

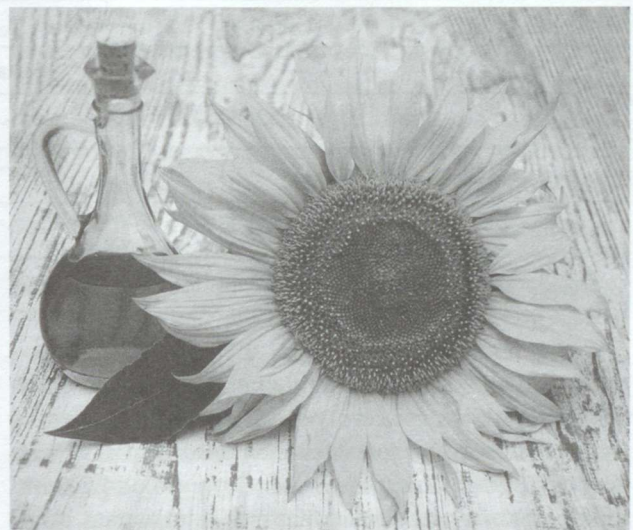
Klasyfikacja lipidów i substancji tłuszczopodobnych nie jest jednorodna. Najczęściej przyjmuje się podział na: lipidy proste (właściwe = trójglicerydy), woski, estry cholesterolu, estry witaminy A i estry witaminy D<sub>3</sub> i lipidy złożone. Większość z tych związków zawiera grupy estrowe i są nazywane zmydlającymi się. Tłuszcze nie zmydlające się to cholesterol i inne steroidy, które nie mają wiązań estrowych i nie ulegają hydrolizie. Lipidy występują we wszystkich grupach organizmów żywych. Zarówno błona komórkowa, jak i błony organelli, mają strukturę umożliwiającą funkcje ograniczonej przepuszczalności i regulowania transportu metabolitów. Badania mikroskopowe i chemiczne umożliwiły przyjęcie pojęcia *struktury błony elementarnej*, która z zachowaniem różnic funkcjonalnych odnosi się do wszystkich typów błon. Podstawowym ich składnikiem są lipidy właściwe i fosfolipidy oraz białka i lipoproteiny. Za podstawowe kryterium przynależności do tej grupy związków przyjmuje się zawartość długocząsteczkowych kwasów tłuszczowych oraz obecność co najmniej jednego wiązania estrowego. Lipidy są związkami obojętnymi w stosunku do dipolowych cząsteczek wody, gdyż nie zawierają grup polarnych lub zjonizowanych, przez co nie mają możliwości skupienia wokół swych cząsteczek płaszczą wodnego – są **hydrofobowe**.

## O tym, z czego składają się lipidy, słów kilka

**Lipidy właściwe** (rys. 1) są pod względem chemicznym estrami alkoholu trihydroksylowego – glicerolu i kwasów organicznych; tłuszcze naturalne są z reguły mieszaniną triacylogliceroli z niewielką domieszką diacylo- i monoacylogliceroli.



Rys. 1. Wzór ogólny lipidów właściwych



Kwasy tłuszczowe należą prawie wyłącznie do monokarboksylogowych kwasów alifatycznych, nasyconych lub nienasyconych, zbudowanych z parzystej ilości atomów węgla (od 4 do 18 atomów węgla – będącej wynikiem biosyntezy tłuszczów, w procesie której dobudowywane są jednostki octanowe), o nierozgałęzionych łańcuchach. Najpopularniejsze wyższe kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone zestawiono w poniższej Tabeli 1.

**Woski** są złożonymi mieszaninami estrów wyższych monohydroksylowych jednonienasyconych alkoholi o 16-31 atomach węgla i monokarboksylogowych kwasów tłuszczowych, nasyconych i nienasyconych. Woski spełniają funkcję, m.in. ochronną i budulcową, występują zarówno w organizmach roślinnych, jak i zwierzęcych. Wosk chiński (owadzi) to wydzielina owada *Coconus ceriferus*, hodowanego na liściach i pędach jesionu chińskiego, którego głównym składnikiem jest cerotynian cerylu C<sub>25</sub>H<sub>51</sub>COOC<sub>26</sub>H<sub>53</sub>. Natomiast wosk japoński wydzielany jest przez owoce drzewa *Rhus succedanea* i *Rhus vernicifera* i jego głównym składnikiem są glicerydy jedno- i dwuzasadowych kwasów karboksylowych. Karnauba – wosk izolowa-

Tabela 1. Wyższe kwasy karboksylowe nasycone i nienasycone wchodzące w skład lipidów

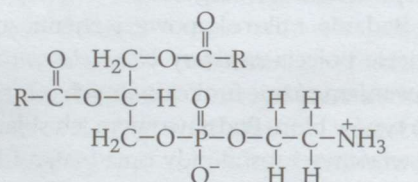
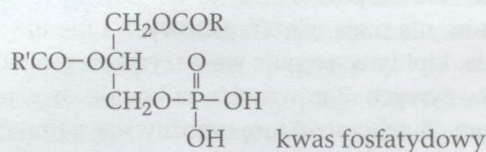
Nazwa	Wzór sumaryczny	Wzór grupowy
<b>nasycone</b>		
kapronowy	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
kaprylowy	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
kaprynowy	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
laurynowy	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
mirystynowy	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
palmitynowy	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
stearynowy	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
arachidowy	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
<b>nienasycone</b>		
oleinowy	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	
linolowy	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	
linolenowy	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	
arachidonowy	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	

ny z palmy kopernicji woskodajnej (*Copernicia cerifera*) składa się głównie z cerotynianu mirycylu, laktydów i żywicy, stosowana jest np. przy produkcji słodyczy. W wosku pszczelim (plastry miodowe po oddzieleniu miodu) głównym składnikiem jest palmitynian mirycylu C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>COOC<sub>30</sub>H<sub>61</sub>.

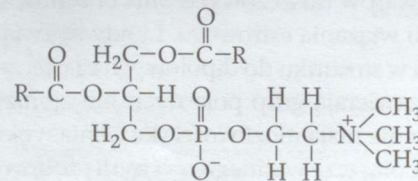
Do lipidów złożonych należą: glikolipidy, sfingolipidy, fosfolipidy, glicerofosfolipidy, glikoglicerolipidy, glikosfingolipidy i fosfosfingozidy i sulfolipidy. Oprócz triacylopo pochodnych gliceryny znane są także innego rodzaju połączenia, takie jak w przypadku fosfoglicerydów: zamiast jednej z trzech grup arylowych znajduje się grupa fosforanowa. Związkiem macierzystym jest fosforan 2,3-diacyloksypropylu (kwas fosfatydowy), rys. 2.

Cząsteczki fosfolipidów różnią się od tłuszczów tym, że mają charakter amfipatyczny (posiadają fragment hydrofilowy i hydrofobowy), co upodabnia je do mydeł i detergentów. W roztworze wodnym tworzą micelle i mają tendencję do tworzenia warstw podwójnych. Fosfolipidy są to związki, w których dodatkową grupą jest reszta fosforanowa, połączona z aminą, aminokwasem lub inną substancją. Są one głównymi składnikami, z których zbudowane są błony komórkowe.

Glikolipidy są związkami składającymi się zazwyczaj z połączenia alkoholu – sfingozyny i kwasu tłuszczowego, z dodatkiem jednej (cerebrozydy) lub większej liczby (gangliozydy) cząsteczek monocukru. Występują one w zewnętrznej części błon komórkowych



fosfatydyloetanoloamina (kefalina)



fosfatydylocholina (lecytyna)

Rys. 2. Wzory ogólne fosfolipidów

wych i pełnią funkcję receptorowe. Szczególnie wysokie ich stężenie stwierdza się w mózgu. Główny cerebrozyd występujący w mózgu to galaktozyloceramid

Lipoproteiny są białkami sprzężonymi z lipidami. Występują one głównie w bogatych w tłuszcz ziarnistościach oraz błonach komórkowych i cytoplazmatycznych, a także w plazmie krwi, cytoplazmie





komórek i żółtku jaja. Odpowiadają za transport i rozprzestrzenianie lipidów, hormonów, witamin (np. witaminy A oraz karotenów), cholesterolu, rozpuszczalnych w lipidach.

### O tym, jak ważne są lipidy dla roślin i zwierząt

Tłuszcze tworzą się w reakcjach biosyntezy, zarówno u roślin, jak i zwierząt. U zwierząt gromadzą się w tkance podskórnej, fałdach jamy brzusznej, w okolicy nerek i oczodołach. W roślinach występują głównie w nasionach, a także liściach i korzeniach. Największe ilości tłuszczów znajdują się w nasionach roślin oleistych: rzepaku, soi, słoneczniku i konopi. Tłuszcze w organizmach roślinnych i zwierzęcych pełnią istotne funkcje:

- stanowią materiał odżywczy, budulcowy i energetyczny (w wyniku rozpadu tłuszczów uzyskuje się dwukrotnie więcej energii niż z rozpadu glukozy),
- tworzą substancje zapasowe u roślin w nasionach, owocach i korzeniach,
- chronią narządy wewnętrzne zwierząt, np. gałkę oczną i nerki przed czynnikami mechanicznymi,
- stanowią warstwę termoizolacyjną, chroniącą przed niskimi temperaturami, np. u ssaków wodnych (fok, morsów, wielorybów),
- są składnikiem wszystkich błon plazmatycznych,
- są materiałem zapasowym u zwierząt zapadających w sen zimowy – hibernację, takich, jak niedźwiedź, suseł, borsuk,
- chronią rośliny przed utratą wody, a także czynnikami termicznymi i chemicznymi (np. woski),
- są głównym składnikiem błon komórkowych,
- w roślinach – plastydy (autonomiczne organella o podwójnej błonie lipidowo-białkowej, a dokładnie leukoplasty) posiadają zdolność do syntezy oraz magazynowania tłuszczów, a także białek i cukrów.

Ściany komórkowe u roślin mogą być *skorkowaciałe*, gdy przesycone są *suberyną* (tłuszczowa substancja

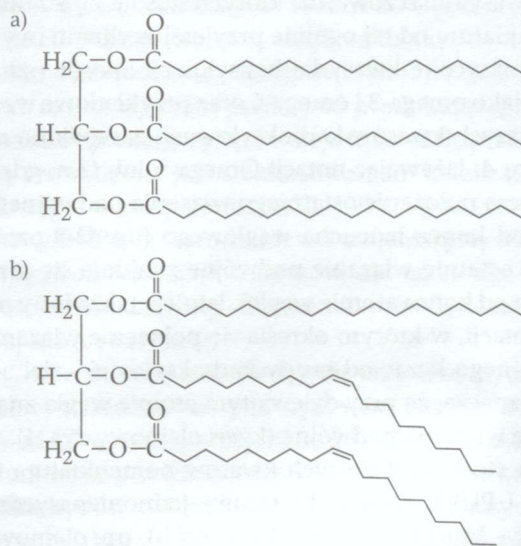
organiczna), ochraniającą roślinę przed nadmiernym parowaniem i działaniem niskich temperatur oraz *zwoskowaciałe*, gdy na zewnątrz ścian komórkowych skórki odkłada się wosk w postaci szarego nalotu, np. skórka owoców (jabłka, winogrona, śliwki).

W organizmach zwierzęcych enzymami odpowiedzialnymi za hydrolizę tłuszczów są lipazy, występujące w dużych stężeniach w soku żołądkowym, trzustce i jelicie cienkim. U ssaków głównym miejscem przechowywania tłuszczów jest cytoplazma komórek tłuszczowych.

### Właściwości i budowa przestrzenna lipidów i co z tego wynika

Poza kwasami nasyconymi w tłuszczach występują także kwasy nienasycone, które zawierają choć jedno wiązanie podwójne w swoich cząsteczkach. Konfiguracja wokół tych wiązań jest zawsze *cis*, pomimo, że konfiguracja *trans* jest trwalsza. Ma to szczególne znaczenie w procesach biologicznych, powoduje obniżenie temperatury topnienia.

Tłuszcze właściwe (triglicerydy) nie rozpuszczają się w wodzie, ich stan skupienia i temperatura topnienia zależą od długości reszt kwasowych oraz liczby wiązań podwójnych. Tłuszcze mogą być zbudowane z jednej, dwóch lub trzech reszt nienasyconych wyższych kwasów karboksylowych. Lipidy zawierające głównie glicerydy nasyconych kwasów karboksylowych (np. tłuszcze zwierzęce) występują w stanie stałym np. łój, woski roślinne, woski zwierzęce: pszczele, kaszalota, tzw. olbrot, z wełny owczej, tzw. lanolina (wyjątek stanowi tran będący cieczą). Jest to wynikiem maksymalnego dopasowania łańcuchów kwasów nasyconych, im większe bowiem wzajemne dopasowanie, tym większe siły międzycząsteczkowe i tym wyższa temperatura topnienia (rys. 3.)



Rys. 3. Ułożenie i dopasowanie przestrzenne w cząsteczkach lipidów właściwych z a) resztami kwasów nasyconych i b) resztami kwasów nienasyconych i nasyconych



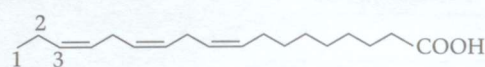
Fot. 1. Produkty spożywcze bogate w lipidy: kokos, gorzka czekolada i migdały

Natomiast występowanie wiązań podwójnych węgiel-węgiel w cząsteczce tłuszczu przyczynia się do obniżenia jego temperatury topnienia, wskutek czego tłuszcze nienasycone występują w temperaturze pokojowej w stanie ciekłym – oleje, np. pochodzenia zwierzęcego – tran, pochodzenia roślinnego – oleje roślinne (np. lniany, słonecznikowy). Spośród tłuszczów roślinnych najczęściej występujących jako ciecz wyjątkiem jest masło kakaowe i kokosowe. Stan skupienia związany jest z ułożeniem przestrzennym długich łańcuchów hydrofobowych reszt kwasów tłuszczowych w cząsteczkach tłuszczów. W przypadku reszt nienasyconych kwasów karboksylowych następuje odkształcenie od liniowego ich ułożenia. Łańcuchy kwasów *trans* – nienasyconych (powstających w procesie smażenia potraw w zbyt wysokiej temperaturze z kwasów *cis*-nienasyconych) znacznie lepiej dopasowują się do konformacji liniowej łańcuchów nasyconych.

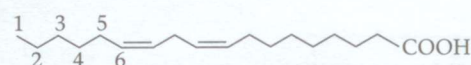
### A czym jest ta powszechnie stosowana „omega”?

Popularne ostatnio określenie stosowane do różnego rodzaju produktów spożywczych „zawierają kwasy omega”, to nic innego jak żywność bogata w nienasycone kwasy tłuszczowe, dla których stosuje się też inną nomenklaturę od tej ogólnie przyjętej w chemii (wyższe nienasycone kwasy karboksylowe). Sposób oznaczania jako omega-3 i omega-6 oraz przykładowe wzory wyższych kwasów karboksylowych zestawiono na rysunku 4. Używając notacji Omega-n lub Ω-n, gdzie n oznacza położenie ostatniego wiązania podwójnego licząc od końca łańcucha węglowego (np. Ω-3 oznacza, że ostatnie wiązanie podwójne znajduje się przy trzecim od końca atomie węgla). Istnieje także inny rodzaj notacji, w którym określa się położenie wiązania podwójnego licząc od grupy karboksylowej – delta-9 (Δ-9) oznacza, że przy dziewiątym atomie węgla znajduje się wiązanie podwójne (kwas oleinowy, rys. 4).

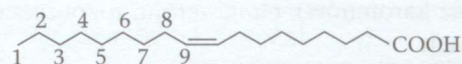
Inna stosowana do tych kwasów nomenklatura to MUFA i PUFA. Kwasy tłuszczowe jednonienasycone (MUFA – *Mono Unsaturated Fatty Acids*), np. oleinowy oraz wielonienasycone kwasy tłuszczowe (PUFA – *poly unsaturated fatty acids*), to n-3 (Ω-3) i n-6 (Ω-6).



kwas linolenowy



kwas linolowy



kwas oleinowy

Rys. 4. Struktury nienasyconych kwasów tłuszczowych zawierających wiązanie podwójne w pozycji omega-3, omega-6 i omega-9/delta-9

Ostatnie badania wykazują, że najkorzystniejsze jest spożywanie produktów zawierających omega-3 i omega-6 w proporcji 1:6 (olej sojowy, oliwa z oliwek, olej słonecznikowy). Najwięcej kwasów omega-6 zawartych jest w olejach: kukurydzianym, sojowym, sezamowym, z wiesiołka, ogórecznika i kiełków pszenicy. Najwięcej kwasów omega-3 jest w olejach roślinnych, siemieniu lnianym, orzechach i tłustych rybach (łosoś, tuńczyk, śledź, makrela, sardynka).

Kwasy te obniżają stężenie triglicerydów w surowicy krwi oraz hamują procesy krzepnięcia krwi. Dobrym źródłem kwasów eikozapentaenowego i dokozaheksaenowego są tłuste ryby morskie, dlatego zaleca się ich spożywanie 1–2 razy w tygodniu. Wszystkie wielonienasycone kwasy tłuszczowe dość łatwo ulegają degradacji w wysokich temperaturach (smażenie

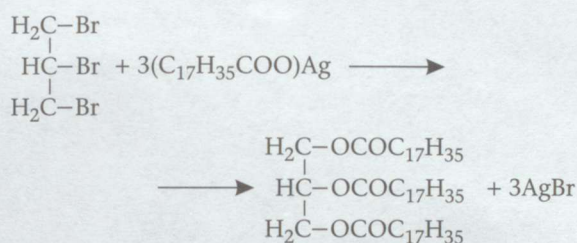
Tabela 2. Popularne tłuszcze stosowane do smażenia

Tłuszcz	Temperatura topnienia/krzepnięcia [°C]	Temperatura wrzenia/palenia [°C]
masło	28–38	120–208
łój wołowy	40–50	175–250
smalec wieprzowy	28–40	200–250
olej z orzeszków ziemnych	–3	220–235

potraw), przez co tracą swoje cenne właściwości. Podczas procesu smażenia może dojść do zmiany struktury chemicznej tłuszczu (kwasy *trans*). Stosując wysokie temperatury tłuszcz można też spalić (tabela 2), co zaobserwować można w postaci szarosinego dymu – dochodzi, do wydzielania się akroleiny.

### Trochę o reakcjach lipidów, co jest mydło i margaryna

Syntetyczne tłuszcze po raz pierwszy otrzymał Berthelot (1854) przez ogrzewanie gliceryny z kwasami tłuszczowymi. Później syntezę tłuszczów przeprowadził także Würtz (1859) ogrzewając 1,2,3-tribromopropan z solami srebra kwasów tłuszczowych (mydłami), rys. 5.

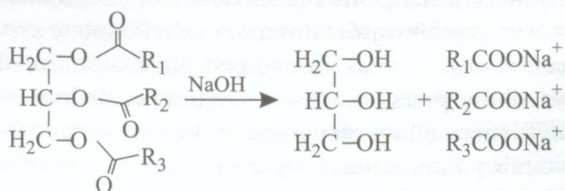


Rys. 5. Sposób syntetycznego otrzymywania lipidów

W analogiczny sposób z monobromo-propanu i dibromo-propanu otrzymał mono- i diglicerydy.

Natomiast pod wpływem ogrzewania lipidów (glicerydów) z roztworami kwasów bądź zasad następuje ich hydroliza. Pod wpływem kwasów glicerydy tworzą glicerol i wyższe kwasy tłuszczowe, natomiast w środowisku zasadowym obok glicerolu powstaje też sól sodowa bądź potasowa (mydło), rys. 6.

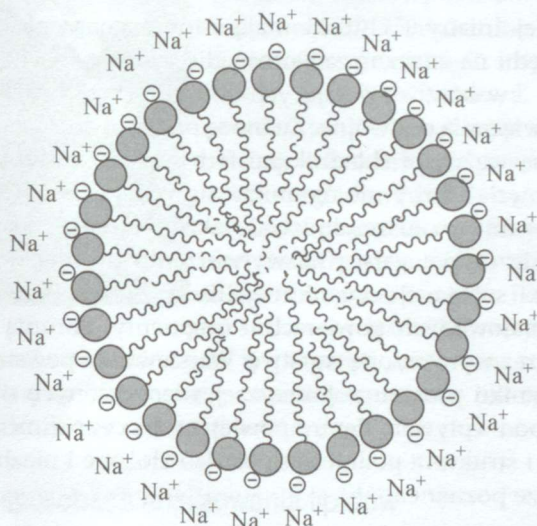
Znajomość właściwości myjących mydła nie była powszechnie znana i nie było ono szeroko stosowane aż do osiemnastego wieku. W wyniku tej reakcji otrzymuje się sole kwasów karboksylowych (mydła) i glicerynę.



Rys. 6. Tłuszcze ulegają hydrolizie zasadowej, w wyniku której powstaje gliceryna i mydło

Mydła – sole potasowe czy sodowe – rozpuszczają się w wodzie, jednak nie uzyskuje się roztworów prawdziwych. W „roztworach mydła” sole te są rozproszone w postaci kulistych tworów nazywanych micelami (rys. 7), z których każdy może zawierać setki cząsteczek mydła. Do wnętrza miceli zwrócone są

długie hydrofobowe łańcuchy (12–18 atomów węgla) kwasów tłuszczowych, natomiast polarne końce – hydrofilowe – są rozpuszczalne w wodzie. Według obecnego podziału detergentów na jonowe (kationowe i anionowe) i niejonowe, mydła należą do jonowych anionowych. Do tej samej grupy należą sole kwasów alkilobenzenosulfonowych (ABS, związki powierzchniowo czynne zachowujące swoje właściwości emulgujące po zakończeniu prania).

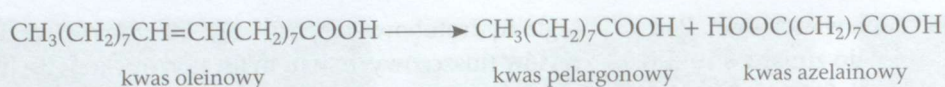


Rys. 7. Budowa miceli w wodzie

Kolejną reakcją, której ulegają tłuszcze, jest uwodornienie (hydrogenacja). W wyniku uwodornienia niektórych wiązań podwójnych w tłuszczach, takich, jak olej bawełniany, kukurydziany czy sojowy, ciecze te przekształcają się w ciała stałe o konsystencji porównywalnej do konsystencji smalcu lub masła.

Katalityczny sposób uwodornienia tłuszczów opracował po raz pierwszy w 1906 roku i przeprowadził w skali przemysłowej w 1909 roku uczonego rosyjskiego Fokin. Utwardzanie tłuszczów (olejów) jest istotną częścią ważnej gałęzi przemysłu produkującego różne tłuszcze np. margarynę. Reakcja ta na skalę przemysłową prowadzona jest z zastosowaniem katalizatora niklowego, w temperaturze 175–190°C i pod ciśnieniem 140–280 kPa. Po uwodornieniu zmieniają się nie tylko właściwości fizyczne tłuszczów, ale także ich właściwości chemiczne, np. tłuszcz nasycony jełczeje trudniej niż nienasycony.

Wiele tłuszczów naturalnych przy dłuższym przechowywaniu nabiera pod wpływem powietrza i światła nieprzyjemnego zapachu i smaku. Jełczenie jest skutkiem wytwarzania się lotnych kwasów, ketonów i aldehydów o brzydkim zapachu z nienasyconych kwasów tłuszczowych, bądź wynikiem rozpadu wiązań estrowych występujących w tłuszczach. Związki te, przynajmniej częściowo powstają w wyniku ataku



Rys. 8. Produkty degradacji kwasu oleinowego

tlenu na reaktywne pozycje allilowe w cząsteczkach tłuszczów. Rozpad kwasu oleinowego obrazuje rys. 8.

### Tłuszcz pomocny w malowaniu

Olej lniany i chiński mają istotne znaczenie ze względu na znaczną zawartość glicerydów – pochodnych kwasów, zawierających w cząsteczce dwa lub trzy wiązania podwójne. Znane są one jako *oleje schnące* i są ważnymi składnikami farb i lakierów. Proces „schnięcia” farby nie ogranicza się wyłącznie do odparowania rozpuszczalnika, ale także obejmuje reakcję chemiczną polegającą na wytworzeniu twardej warstewki substancji organicznej. Farby oprócz barwienia malowanych powierzchni (pigmenty) chronią je poprzez wytworzoną warstwę. Warstewka ta powstaje w wyniku procesu polimeryzacji nienasyconych olejów pod wpływem tlenu z powietrza. Proces polimeryzacji i struktura polimeru są bardzo złożone i niezbyt dobrze poznane.

### O wszechstronnym zastosowaniu lipidów i ich pozytywnym działaniu

Bogate w lipidy są oleje roślinne i frakcje lipofilne. Oleje roślinne otrzymywane są przez wytlaczenie, odwirowanie w temperaturze pokojowej lub na ciepło, a frakcje lipofilne przez ekstrakcję odpowiednimi rozpuszczalnikami z różnych części roślin. Oleje zawierające w przewadze nienasycone kwasy tłuszczowe są ciekłe (fot. 2), a z dominującą ilością nasyconych kwasów tłuszczowych, np. laurynowym, mirystynowym, palmitynowym czy stearynowym są ciałami stałymi. Oleje zawierające przewagę kwasów nasyconych to: kakaowy, kokosowy, palmowy. Natomiast oleje, w których dominują mononienasycone kwasy tłuszczowe to oleje: arachidowy, oliwkowy, rzepakowy, rycynowy, a z – przewagą wielonienasyconych kwasów tłuszczowych olej migdałowy, z nasion bawełny, słonecznikowy, sojowy, lniany, z owoców awokado, sezamowy, wiesiołkowy z bezpośredniego tłoczenia, z nasion ogórecznika i z zarodków pszenicy.

Oleje roślinne mogą być stosowane jako rozpuszczalniki substancji lipofilnych i do przygotowania maści, emulsji, zawiesin i mydeł. Olej kakaowy (masło kakaowe) wykorzystywany jest jako podłoże do czopków, maści, kremów. Olej sojowy służy do otrzymywania lecytyny sojowej, stosowanej w hipercholesterolemii oraz w profilaktyce miażdżycy. Olej lniany działa osłaniająco na śluzówkę przewodu pokarmowego, ob-



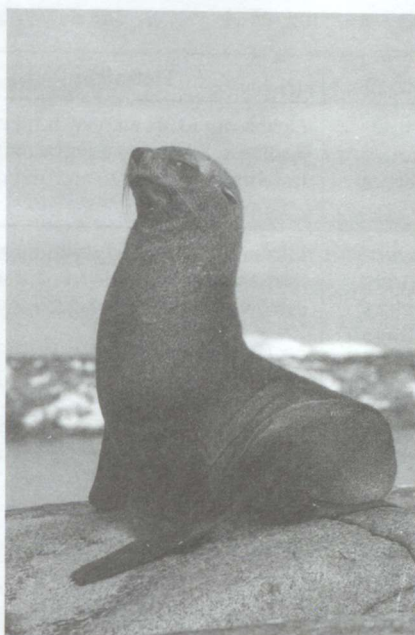
Fot. 2. Przykładowe oleje: rzepakowy, arganowy i oliwa z oliwek

nizą poziom cholesterolu, a stosowany zewnętrznie działa regenerująco na skórę. Jest składnikiem preparatów dermatologicznych, np. serii preparatów Lino-mag (maść, krem, płyn), stosowanych w poparzeniach, pękaniu skóry, wysypkach alergicznych, odleżynach. Niezmydlające się składniki oleju z owoców awokado i nasion soi wchodzi w skład kapsułek Piascledine 300, stosowanych w zwyrodnieniowych uszkodzeniach chrząstki stawowej. Olej z nasion wiesiołka jest stosowany w celu uzupełnienia niedoborów niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Podobne zastosowanie ma olej z nasion ogórecznika. Natomiast olej z zarodków pszenicy stosowany jest w niedoborach NNKT (niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe) i witaminy E, w stanach wyczerpania, wspomagająco w leczeniu miażdżycy, a zewnętrznie w odmrożeniach i oparzeniach. Niektóre oleje wykazują aktywność biologiczną, np. zawierają NNKT, uczestniczące w biosyntezie składników błon komórkowych, eikozanoidów. NNKT muszą być dostarczane z pożywieniem, ponieważ ich niedobór powoduje, między innymi: nadmierne łuszczenie się naskórki, kruchość naczyń, obniżenie odporności na infekcje i zwiększa ryzyko rozwoju miażdżycy.

Pokarm i napoje dostarczane organizmowi ludzkiemu są źródłem niezbędnej energii składającej się na pracę układu oddechowego, krążenia i nerwowego, utrzymanie odpowiedniej temperatury ciała, budowę i odbudowę tkanek, czyli tzw. podstawową przemianę materii energii potrzebnej na termoregulację oraz energii potrzebnej na aktywność fizyczną. Całość dostarczonej energii powinna pochodzić w 25–30% z tłuszczów, 15–20% z białka i w 55% z węglowodanów. Podstawą diety hipolipemicznej jest ograniczenie spożycia nasyconych kwasów tłuszczowych (kwas laurynowy, kwas mirystynowy, kwas palmitynowy, kwas stearynowy), które zwiększają stężenie cholesterolu LDL. Głównym ich źródłem są produkty mleczne, mięso oraz olej kokosowy i palmowy, i ich spożycie powinno być mniejsze niż 7% ogółu energii dostarczanej do organizmu w postaci pokarmu.

Podobne niekorzystne działanie mają kwasy tłuszczowe typu *trans*, wytwarzane w procesie utwardzania olejów roślinnych metodą uwodorniania. Głównym ich źródłem są utwardzone tłuszcze roślinne oraz produkty z nich produkowane, takie jak twarde margaryny, tłuszcze cukiernicze, ciastka, batoniki, produkty typu fast-food. Ich spożycie powinno być mniejsze niż 1% ogółu energii dostarczanej organizmowi w postaci pokarmów.

Oprócz zastosowania tłuszczów do celów spożywczych znaczne ilości tłuszczów są stosowane w przemyśle mydlarskim, w medycynie oraz do wyrobu środków kosmetycznych. Przykładem są różnorodne oleje. Olej sojowy izolowany jest z pokruszonych nasion soi, zawiera kwas linolowy (49%) oraz witaminę E i stosowany jest do natłuszczenia skóry i włosów, produkcji kremów, mleczek, olejków, kremów do masażu. Natomiast olej zmiłowca (pozyskiwany z nasion zmiłowca zwyczajnego *Echium vulgare*), którego głównymi składnikami są kwasy: linolenowy (37%), kwas gamma-linolenowy (11%) i stearydonowy (14%), wykazuje właściwości łagodzące stany zapalne wywołane promieniami UV, napromieniowaniem podczas radioterapii i stosowany jest w kosmetykach przeciwzmarszczkowych, wygładzających cerę wrażliwą i suchą oraz nawilżających. Olej z nasion bawełny (wyłaczany z nasion bawełny drzewiastej) zawiera 70–90% nienasyconych kwasów tłuszczowych (olejowy i linolowy), kwas palmitynowy, kwas stearynowy oraz witaminę E i używany jest do produkcji mydeł. Olej czaulmugrowy (pozyskiwany z nasion drzewa czaulmugra *Hydnocarpus kurzii*), zwanego uśpianem różnolistnym, zawiera kwas



olejowy (6%) oraz kwas palmitynowy (4%) i polecany jest do skóry trądzikowej, zanieczyszczonej, ponieważ wykazuje działanie antyseptyczne i ściągające, a w medycynie naturalnej stosowany do leczenia trądu. Olej z dziko rosnącej róży muskatołowej (*Rosa mosqueta*), zawiera kwas oleinowy (15–20%), linolowy (40–50%), linolenowy (30–35%), karotenoidy, flawonoidy, witaminę C, kwas retinowy (wit. A), witaminę E i stosowany jest do nawilżania skóry suchej, odwodnionej, powoduje także wygładzenie blizn pooperacyjnych, potrądzikowych, poparzeniowych, regenerację tkanek i likwidację przebarwień. Ponadto stosowany jest w kosmetykach

przeciwstarzeniowych, w preparatach do cery suchej i cierpiącej na egzemę oraz w preparatach likwidujących zmiany hiperpigmentacyjne.

## O sposobach analizowania lipidów

Tłuszcze naturalne występują jako mieszaniny triacylogliceroli, których rodzaj i bliższa charakterystyka napotykała do niedawna znaczne trudności metodyczne. Badano je i określano ich właściwości za pomocą umownych wskaźników chemicznych – tzw. liczb tłuszczowych, które określały: średnią masę cząsteczkową kwasów tłuszczowych, ilość wiązań nienasyconych, stopień hydrolizy tłuszczu, stopień utlenienia i zawartość lotnych kwasów tłuszczowych. Obecnie analizę kwasów tłuszczowych w tłuszczach naturalnych prowadzi się rutynowo za pomocą chromatografu gazowego.

Tłuszcze scharakteryzować można za pomocą klasycznych parametrów chemicznych: liczby kwasowej, zasadowej i jodowej. Zasady określania wymienionych liczb oraz przykładowe wartości podaje poniższa tabela 3.

## Trochę lipidowych ciekawostek

W 2005 roku wykryto, że w jamie ustnej człowieka znajdują się sensory odpowiedzialne za wyczuwanie smaku tłustego (receptory CD-36 lub glikoproteina IV).

Naukowcy na łamach *Cell metabolism* (10.2008) opublikowali mechanizm, z którego wynika, że niektóre tłuszcze kontrolują nasz apetyt. Uczucie głodu powstrzymuje **hormon OEA**, produkowany w komórkach jelita z kwasu oleinowego, który trafia tam ze zjedzonym pokarmem (np. oliwa z oliwek). Odkrycie

Tabela 3. Liczby charakteryzujące lipidy

Liczba	Miara	Definicja	Przykładowe wartości
Kwasowa	ilości wolnych kwasów tłuszczowych, zwiększa się m.in. podczas jętczenia hydrolitycznego tłuszczów	Liczba mg KOH zużytych na zobojętnienie 1g tłuszczu wobec fenolfaleiny w roztworze eterowym	Łój wołowy 0,4–1,0 Smalec wieprzowy 1–2 Olej lniany 1–3 Olej sojowy 2–7
Estrowa zasadowa (zmydlenia)	ilości estrów oraz wolnych kwasów tłuszczowych. Liczba zmydlenia jest tym mniejsza, im większa jest średnia długość łańcuchów kwasów tłuszczowych	Liczba mg KOH zużytych na zobojętnienie i zmydlenie (na gorąco) estrów zawartych w 1 g tłuszczu	Olej rzepakowy ok. 170 Olej lniany ok. 190 Masło ok. 226 Tłuszcz kokosowy ok. 250
Jodowa	Ilości kwasów nienasyconych	Liczba gramów jodu związanych przez tłuszcz	Masło ok. 30 Smalec 50–70 Oliwa 80 Olej słonecznikowy 130 Olej lniany 170–200 Olej z oliwek 79–90 Olej sojowy 127–138 Łój wołowy 30–48

to stanowić może podstawę opracowania leków (dla ludzi cierpiących na otyłość), które będą blokowały rozpad OEA, a tym samym zapewniały uczucie sytości.

Galaktolipid (**GOPO**) zawarty w proszku z owoców dzikiej róży łagodzi bóle związane ze zwyrodnieniem stawów i łagodzi stany zapalne.

Wolne rodniki utleniają lipidy błon komórkowych skóry, co prowadzi do uszkodzenia komórek oraz zmian zwyrodnieniowych we włóknach kolagenowych. Reaktywne formy tlenu są przyczyną pojawiania się zmarszczek, wysychania skóry, zmniejszenia jędrności i elastyczności skóry oraz ogólnego przyspieszenia procesu starzenia.



## Dlaczego warto jeść tłuszcz?

Tłuszcze w naszej diecie są istotne z wielu względów, a najistotniejsze zestawiono poniżej. Dostarczają energii i doskonale ją magazynują w ciele ludzkim. 1 gram tłuszczu to aż 9 kalorii, dlatego mniej kaloryczne węglowodany są przerabiane w komórkach w komórki tłuszczowe. Ponadto lipidy odgrywają ważną rolę w termoregulacji. Spożywane tłuszcze ułatwiają przyswajanie witamin w nich dobrze rozpuszczalnych, takich jak: A, E, D i K oraz niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Zwiększają uczucie sytości. Sprawiają że spożywane posiłki mają znakomity smak i aromat.

## Zestaw zadań

- W wyniku reakcji zmydlenia pewnego tłuszczu otrzymano glicerol oraz oleinian i stearynian sodu. Podać możliwe wzory tego tłuszczu, jeżeli wiadomo, że do utwardzenia 0,1 mola tego związku użyto  $4,48 \text{ dm}^3$  wodoru (warunki normalne). Która z narysowanych cząsteczek jest chiralna? Dla wybranego związku napisać równanie reakcji zmydlenia i utwardzania.
- Wskaż prawidłowe informacje dotyczące lipidów:
  - lipidy błon komórkowych skóry mogą być utleniane przez wolne rodniki, co prowadzi do uszkodzenia komórek oraz zmian zwyrodnieniowych we włóknach kolagenowych,
  - są rozpuszczalne w wodzie
  - tłuszcze pochodzenia roślinnego zawierają znaczne ilości kwasów omega-4 i omega-5,

- d) ułatwiają przyswajanie witamin, takich jak A, E, D i K.
- e) są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach innych niż woda,
- f) stan skupienia lipidów zależy od ilości wiązań podwójnych w ich cząsteczkach
3. Wiedząc, że w wyniku hydrolizy zasadowej (z zastosowaniem KOH) lipidu otrzymano sól kwasu stearynowego i dwukrotnie większą ilość soli kwasu oleinowego napisz produkty tej reakcji w postaci wzorów grupowych oraz zaproponuj możliwe wzory lipidu. Określ, czy możliwe jest to, że zhydrolizowany lipid był związkem chiralnym?
4. Produktem reakcji wyższego kwasu tłuszczowego (np. stearynowego) z zasadą sodową jest:
- mydło dobrze rozpuszczalne w wodzie
  - mydło nierozpuszczalne w wodzie
  - sól sodowa kwasu stearynowego
5. Do mydeł nierozpuszczalnych w wodzie należy:
- palmitynian sodu,
  - oleinian sodu,
  - stearynian potasu,
  - palmitynian wapnia.
6. Lipidy właściowe to:
- estry wyższych kwasów tłuszczowych i gliceryny,

### Doświadczenie 1. Oznaczanie liczby estrowej lipidu

**Odczynniki:** 1 g lipidu, fenoloftaleina, 0,28 g KOH, 0,5 l mieszaniny: metanol/etanol (do mianowanego roztworu KOH), 150 ml etanolu.

**Aparatura i szkło:** kolba okrągłodenna poj. 100 ml, chłodnica zwrotna, kamyczki wrzenne/porcelanki, biureta 50 ml, kolba miarowa poj. 500 ml do 0,5 mol dm<sup>-3</sup> roztworu KOH, kolby stożkowe poj. 250 ml (3 szt.), łopatką, bagietka, zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem, zlewki poj. 200 ml i 400 ml.

**Liczba estrowa** to liczba mg wodorotlenku potasowego potrzebnego do zmydlenia estrów znajdujących się w 1 g oleju/lipidu. **Liczbę estrową** oznacza się gotując oleje pod chłodnicą zwrotną z 0,5 M alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego lub sodowego aż do osiągnięcia całkowitego zmydlenia i następnie odmiareczkuje się nadmiar wodorotlenku mianowanym roztworem kwasu.

**Wykonanie oznaczenia:** Do 1 g dokładnie odważonego oleju/lipidu, w kolbie o pojemności 100 ml dodaje się 5 kropli 1% alkoholowego (etanolowego) roztworu fenoloftaleiny. Ewentualne obecne w oleju kwasy zobojętnia się kilkoma kroplami 0,1 mol dm<sup>-3</sup> wodorotlenku potasowego aż do uzyskania różowego zabarwienia i następnie dodaje się 20 ml 0,5 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego (etanolowego) roztworu wodorotlenku potasowego: roztwór przyjmuje różowe zabarwienie. W przypadku zastosowania do oznaczenia mniejszej ilości oleju należy odpowiednio zmniejszyć ilości dodawanych składników (alkoholu i alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego). Po zamontowaniu na kolbie chłodnicy zwrotnej dodaje się kamyczki wrzenne i ogrzewa się kolbę przez 1 godzinę na łaźni parowej. Po oziębieniu zawartości kolby do temperatury pokojowej odmiareczkuje się nadmiar wodorotlenku 0,5 mol dm<sup>-3</sup> roztworem kwasu solnego lub siarkowego. Odczytuje się z biurety objętość zużytego do miareczkowania roztworu kwasu. Miareczkowanie wykonuje się trzykrotnie w celu uśrednienia wyniku.

**Obliczenia:** 1 g oleju reaguje z 20 ml 0,5 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego (etanolowego) roztworu wodorotlenku potasowego lub sodowego, w wyniku czego dochodzi do zmydlenia lipidu/estru i wytworzenia soli sodowej lub potasowej (mydła). Miareczkowanie wykonuje się w celu przeprowadzenia w siarczan lub chlorek nadmiaru (nie przereagowanego z olejem) 0,5 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego lub sodowego) i na tej podstawie wyznacza się liczbę estrową.

**Liczbę estrową** oblicza się ze wzoru:

$$L_{\text{estr.}} = \frac{28 \cdot A}{S}$$

A – liczba ml 0,5 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego roztworu wodorotlenku  
28 – masa 0,5 mola wodorotlenku potasu  
S – ilość użytego olejku w g

Jeżeli do oznaczenia stosuje się 0,5 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowy roztwór wodorotlenku sodowego, to należy podstawić do wzoru liczbę „20”, odpowiadającą masie 0,5 mola NaOH.

Jeżeli wzór chemiczny estru/lipidu jest znany, to wynik oznaczenia można podać w %:

$$L_{\text{estr.}} = \frac{M \cdot A}{20 \cdot S}$$

M – ciężar cząsteczkowy kwasu  
A – liczba ml 0,5 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego roztworu wodorotlenku  
S – ilość użytego olejku w g

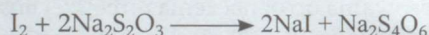
- b) składniki błon komórkowych,  
 c) są rozpuszczalne w wodzie,  
 d) są dobrymi rozpuszczalnikami dla witamin A, D, E i K.
7. Wiedząc, że w wyniku hydrolizy zasadowej (z zastosowaniem NaOH) lipidu otrzymano sól kwasu palmitynowego i dwukrotnie większą ilość soli kwasu oleinowego, napisz produkty tej reakcji w postaci wzorów grupowych oraz zaproponuj możliwe wzory lipidu. Określ, czy możliwe jest to, że zhydrolizowany lipid był związkami chiralnym?
8. Przedstaw za pomocą wzorów grupowych substraty i produkty podanych reakcji oraz podaj ich nazwy (ogólną dla danej grupy związków i/lub systematyczną):  
 a) kwas palmitynowy + KOH →
- b) kwas oleinowy + H<sub>2</sub> →  
 c) 3 mole kwasu stearynowego + gliceryna →  
 b) kwas stearynowy + NaOH →  
 c) kwas linolowy + H<sub>2</sub> →  
 d) gliceryna + 3 mole kwasu palmitynowego →  
 d) reakcję zmydlania trimirystynianu glicerolu →
9. Podaj wzór grupowy jednego ze związków powodujących „osad na wannie” po użyciu mydła.
10. Podaj możliwe wzory lipidu właściwego, jeśli wiadomo, że związek taki powstaje w reakcji glicerolu z odpowiednimi wyższymi kwasami karboksylowymi zawsze o parzystej liczbie atomów węgla, a jego wzór sumaryczny to C<sub>55</sub>H<sub>106</sub>O<sub>6</sub>, a reszty kwasowe zbudowane są z 16 i 18 atomów węgla. Napisz co najmniej 2 kombinacje wzoru lipidu odpowiadające podanemu wzorowi.

### Doświadczenie 2. Oznaczanie liczby jodowej lipidów metodą Morgoschesa

**Odczynniki:** 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztwór Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, metanol, etanol, jod, skrobia, badany lipid.

**Aparatura i szkło:** kolby stożkowe poj. 250 ml (1 szt. do miareczkowania kontrolnego), zlewki poj. 250 ml (3 szt.), biureta 50 ml.

Nienasycone kwasy tłuszczowe w wyniku reakcji addycji do wiązania podwójnego mogą przyłączyć jod, a reakcja ta służy do ilościowego ich oznaczania w badanej próbce za pomocą liczby jodowej. Im wyższa liczba jodowa, tym większa zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych. Nadmiar wolnego jodu usuwa się poprzez odmiareczkowanie roztworu tiosiarczanem sodu wg równania:



**Wykonanie oznaczenia:** Przeprowadzić miareczkowanie próby kontrolnej i próby z badanym olejem. Próba kontrolna: w kolbie stożkowej o poj 250 ml umieścić 10 ml 0,2 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego roztworu jodu i dodać 100 ml H<sub>2</sub>O. Wymieszać i odstawić na 5 minut. Następnie nadmiar jodu odmiareczkować za pomocą roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o stężeniu 0,1 mol dm<sup>-3</sup> wobec 2 ml nasyconego roztworu skrobi, którą należy dodać pod koniec miareczkowania (gdy roztwór uzyska jasnożółtą barwę). Zakończyć miareczkowanie, gdy roztwór uzyska mleczną barwę.

Próbkę badanego tłuszczu o znanej masie rozpuścić w 15 ml alkoholu metylowego i umieścić w zlewce o pojemności 100 ml. Do roztworu dodać 10 ml 0,2 mol dm<sup>-3</sup> alkoholowego roztworu jodu. Dokładnie wymieszać roztwór, natychmiast dodać 100 ml wody destylowanej i odstawić pod przykryciem na 4-5 min (nie dłużej!). Po tym czasie nadmiar jodu odmiareczkować 0,1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wobec 2 ml skrobi, którą należy dodać pod koniec miareczkowania (gdy roztwór uzyska jasnożółtą barwę). Koniec miareczkowania określa mleczna barwa roztworu. Miareczkowanie wykonuje się trzykrotnie w celu uśrednienia wyniku.

Liczbę jodową  $L_j$  oblicza się stosując niżej podany wzór – z uwzględnieniem masy molowej jodu (126,92 g/mol) w odniesieniu do 100 g tłuszczu:

$$L_j = 1,269 \frac{a-b}{c}$$

gdzie:

$a$  – liczba ml 0,1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużyta w próbie kontrolnej

$b$  – liczba ml 0,1 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużyta w oznaczeniu właściwym

$c$  – ilość tłuszczu (w gramach) zawartego w badanej próbce.



## Doświadczenie 3. Izolacja lipidów z wiórków kokosowych, gorzkiej czekolady i migdałów

**Odczynniki:** 15 g wiórków kokosowych, 10 g gorzkiej czekolady (najlepiej 70% lub więcej), 10 g płatków migdałów, woda lub rozpuszczalnik organiczny.

**Aparatura i szkło:** kolba okrągłodenna 3 szt., chłodnica 3 szt., kamyczki wrzenne/porcelanki, czasza grzejna lub płytka grzejna z krystalizatorem z wodą (łaźnia wodna), zlewki 3 szt., płytka grzejna, lejek, bagietki 3 szt.

W wiórkach kokosowych i migdałach znajdują się duże ilości lipidów. W gorzkiej czekoladzie są też znaczne ich ilości, a lipid tam zawarty popularnie znany jest pod nazwą masła kakaowego. Lipidy z dostępnych produktów spożywczych można wyizolować prostymi metodami: z zastosowaniem zestawu z chłodnicą zwrotną doprowadzając do wrzenia odpowiedni rozpuszczalnik organiczny, np. eter naftowy, chloroform czy octan etylu lub stosując wodę i następnie sączeniem lub – gdy nie dysponuje się chłodnicą – wykorzystać zlewki.

W przypadku gorzkiej czekolady wszystkie jej składniki po podgrzaniu ulegną rozpuszczeniu w wodzie (np. cukry) lub opadną na dno (kakao), a lipid wytworzy osobną warstwę na powierzchni wodnego roztworu. Podobnie jest w przypadku wiórków kokosowych i płatków migdałów.

W celu izolacji należy zmontować 3 zestawy składające się ze źródła ciepła, np. płytki grzejnej z krystalizatorem z wodą lub czaszy grzejnnej (do podgrzania mieszaniny w kolbie) kolby okrągłodennej (z porcelankami). W jednym zestawie umieścić wiórki kokosowe, w drugim – rozdrobnioną gorzką czekoladę i w trzecim – płatki migdałowe. Im bardziej rozdrobniony surowiec, tym łatwiej można wyodrębnić lipidy. Po około 15–20 minutach, gdy roztwór w kolbie wrzał, odłączyć źródło ciepła i (ostrożnie) przesać ciepłe roztwory lub pozostawić do ostygnięcia. Przykładowy zestaw przedstawia rysunek obok.

W przypadku kolby z wiórkami kokosowymi po ostygnięciu roztworu na powierzchni pojawi się białe ciało stałe – lipid, którego głównym składnikiem jest kwas laurynowy. W drugiej kolbie zaobserwować można zestalony żółtobrazowy twór – masło kakaowe. Natomiast w ostatniej na powierzchni będzie ciecz – olej migdałowy. Efekty wizualne z przeprowadzonego eksperymentu obrazują poniższe ilustracje, pokazujące widok zlewki z góry i z boku, fot. 3 (wiórki kokosowe i płatki migdałowe zostały oddzielone).

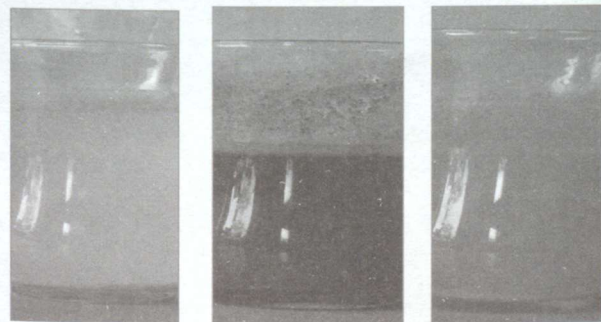
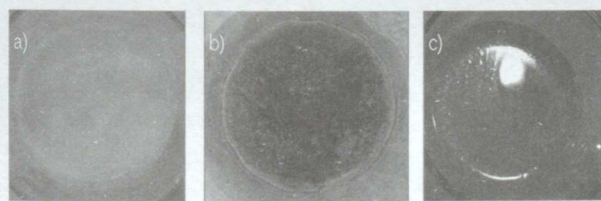
Wersja druga (gdy nie dysponuje się zestawem z chłodnicami). Do zlewki o pojemności 150 ml nalać około 50 ml wody i dodać, odpowiednio, do pierwszej – wiórki kokosowe, do drugiej – rozdrobnioną gorzką czekoladę i do trzeciej – płatki migdałowe. Na płytce grzejnej umieścić trzy zlewki, w których znajdują się surowce z lipidami. Podgrzewać do wrzenia i regularnie mieszać bagietkami. Po odstawieniu i ochłodzeniu zlewki będzie można zaobserwować efekty opisane powyżej.

We wnioskach z przeprowadzonego eksperymentu należy przeanalizować jaki stan skupienia wykazuje produkt oleisty w temperaturze pokojowej (25°C) i czym jest to spowodowane.

dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Foto Fotolia



Fot 3. Widok zlewki „z góry” i „z boku”: a) roztwór z wiórkami kokosowymi i lipid z kokosu, b) roztwór z gorzką czekoladą i masło kakaowe i c) roztwór z płatkami migdałami i olej migdałowy

## Literatura:

- [1] Boyd R.N., Morrison R.T., Chemia organiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, wyd. 4, Warszawa 1996
- [2] Mizerski W., Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003
- [3] Kączkowski J., Podstawy biochemii, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, wyd.14, Warszawa 2004
- [4] Płytko-Gutkowska E., Vademecum z biologii, wyd. drugie, Wydawnictwo „Oświata”, Warszawa 1993
- [5] Cziczbabin A.E., Podstawy chemii organicznej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1954
- [6] Mc Murry J., Chemia organiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [7] Białecka-Floriańczyk E., Włostowska J., Chemia organiczna, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003
- [8] Klimek R., Olejki eteryczne, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywcze-go, Warszawa 1957
- [9] Kołodziejczyk A., Naturalne związki organiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006

# Szkoła nie powinna być polem eksperymentów

Katarzyna Winkowska-Nowak

**N**iedawna oficjalna prezentacja fragmentów e-podręcznika do edukacji wczesnoszkolnej ożywiła – przyćmiony w ostatnich miesiącach przez rządowy, papierowy elementarz – temat wprowadzania e-podręczników do polskich szkół. Równolegle trwa także dyskusja nad metodami poprawy skuteczności nauczania matematyki w polskich szkołach.

Zastosowanie nowoczesnych technologii informacyjnych i komunikacyjnych w szkole jest ogromną szansą na rozwój umiejętności matematycznych uczniów. Problemem, z którym boryka się obecnie edukacja, jest coraz powszechniejsze zerwanie z tradycyjną rolą nauczyciela, który w dobie internetu przestaje być jednym, niepodważalnym źródłem wiedzy. Powinien być jednak przewodnikiem, którego zadaniem jest nauczenie, w jaki sposób z informacyjnego szumu oddzielić informacje ważne od nieistotnych.

Zmiana modelu nauczania i relacji uczeń-nauczyciel nie może być jednak odgórnie narzucona, ale powinna odbywać się na drodze ewolucji. Proces ten powinien rozpoczynać się od rozwoju umiejętności nauczycieli i wyposażenia ich w od-

powiednie narzędzia. Lansowane obecnie przez ministerstwo edukacji e-podręczniki przedstawiane są jako rewolucja, która wprowadzi całkowicie nową jakość do edukacji. Czy tak będzie? Niestety, pierwsze wrażenia z kontaktu z e-podręcznikami do matematyki nie napawają optymizmem. Trudno doszukać się w nich myśli metodycznej oraz znanego z dotychczasowych podręczników swoistego dialogu autora z odbiorcą. Przypominają bardziej zbiór niepowiązanych ze sobą zadań i odpowiedzi – szkolny bryk. Brakuje przykładów zastosowania metody problemowej. Wątpliwości budzi metoda podająca, która stwarza niewielkie możliwości uczenia rozwiązywania problemów. Szkoda też, że nie udało się wykorzystać w e-podręczniku ogromnych możliwości użytej w nim GeoGebry. Dzięki temu, że umożliwia ona budowanie modeli matematycznych i pozwala odkrywać zależności, stawiać hipotezy i je weryfikować, mogłaby pomóc w podniesieniu poziomu wykształcenia matematycznego, w tym w obszarach sprawiających szczególnie duży kłopot uczniom. Pracując z e-podręcznikiem, uczniowie zamiast rozwijać te umiejętności, korzystać będą z gotowych apletów. Nie wyobrażam sobie, że będzie to jedyne narzędzie, jakim dysponować będą nauczyciele matematyki. Obserwując jednak

sposób, w jaki wdrażany jest do szkół państwowy elementarz, taki scenariusz – tzn. narzucenie szkołom państwowych e-podręczników – jest niestety prawdopodobny. Rolą rządu powinno być wspieranie pozytywnych procesów, a nie ich odgórne narzucanie.

Od wielu lat wykorzystuję nowoczesne technologie informacyjne i komunikacyjne w swojej pracy na amerykańskich uczelniach – jest to doskonałe narzędzie. Także w Polsce szkołę nauczycieli z wykorzystania TIK. Mimo to wciąż jestem zdania, że do zastosowania technologii trzeba podchodzić z ostrożnością. Jak pokazują doświadczenia niektórych znajomych amerykańskich nauczycieli, zdarzało się, że wykorzystanie nowoczesnych technologii na zajęciach powodowało, np. obniżoną chęć współpracy i słabszą motywację do nauki. Czy to argument przeciwko TIK? Bynajmniej. To tylko dowód, że szkoła nie jest właściwym miejscem na przeprowadzanie bez właściwego przygotowania eksperymenty.

Dr Katarzyna Winkowska-Nowak  
Szkoła Wyższa Psychologii Społecznej, Warszawa

Przedruk z „Polska – The Times”  
28–30.11.2014 r.  
za zgodą Redakcji

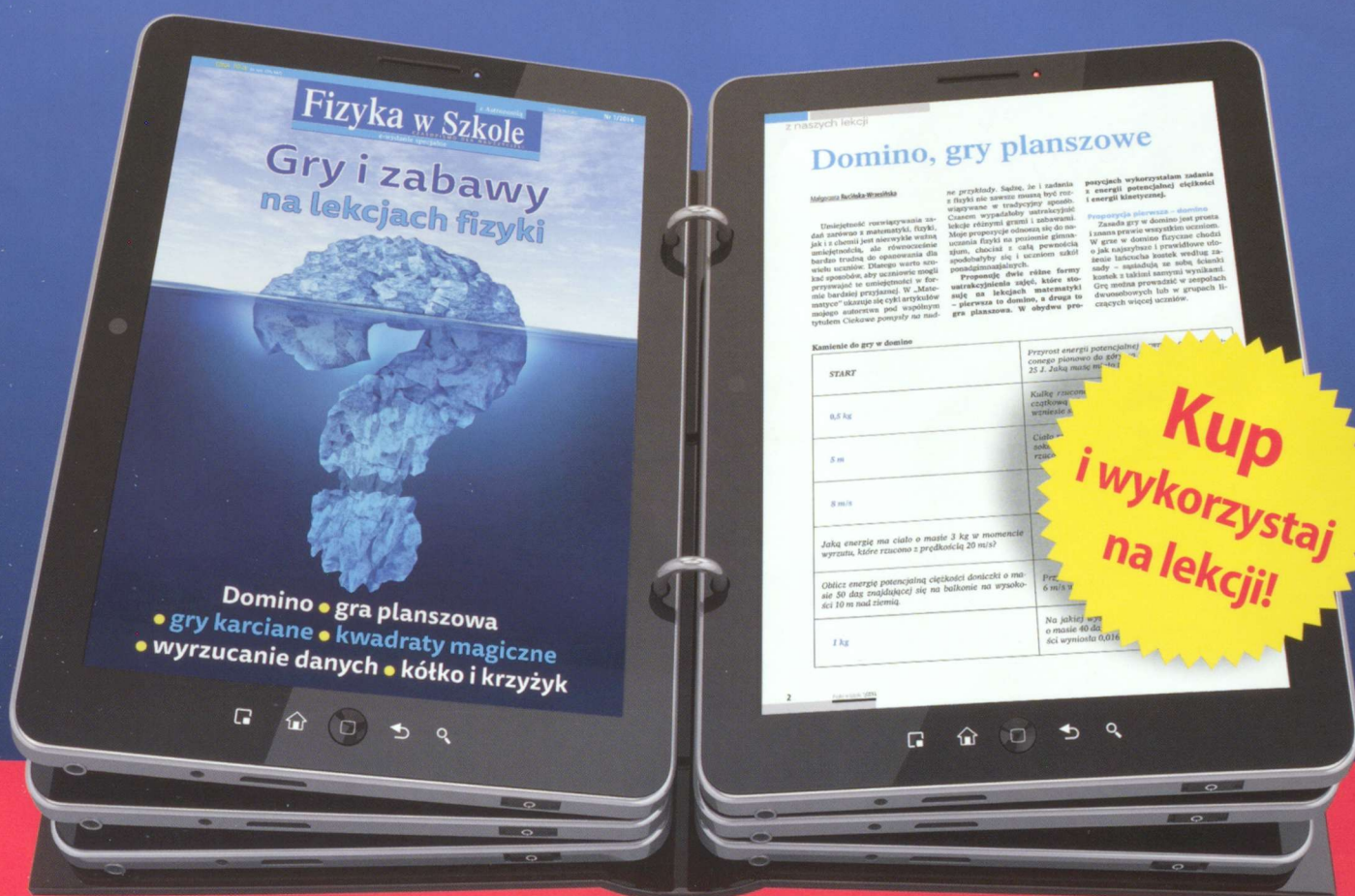
## W następnym numerze:

- Zadania teoretyczne i laboratoryjne z II etapu Olimpiady Chemicznej
- Co tak ładnie pachnie – o olejkach eterycznych
- Tryboluminescencja kompleksu miedzi

Jak zainteresować uczniów fizyką?  
 Jak zachęcić do nauki trudnych tematów?  
 Jak skutecznie uczyć przez zabawę?

Pomoże ci w tym wydanie specjalne Fizyki w Szkole

# Gry i zabawy na lekcjach fizyki

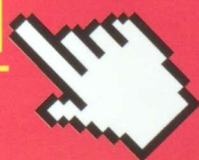


**Kup  
 i wykorzystaj  
 na lekcji!**

Dla nauczycieli gimnazjum i szkół ponadgimnazjalnych

Do kupienia tylko w wersji elektronicznej

[www.aspress.com.pl](http://www.aspress.com.pl)



# Oznakowanie chemikaliów

Piktogramy i klasy zagrożenia wg CLP (ang. classification, labelling and packaging)

Piktogram	Zagrożenie	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Materiały wybuchowe</li> <li>❖ Substancje samoreaktywne</li> <li>❖ Nadtlenki organiczne</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Gazy łatwopalne</li> <li>❖ Wyroby aerozolowe łatwopalne</li> <li>❖ Substancje ciekłe łatwopalne</li> <li>❖ Substancje stałe łatwopalne</li> <li>❖ Substancje piroforyczne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Substancje samoreaktywne</li> <li>❖ Substancje samonagrzewające się</li> <li>❖ Uwalnia gazy łatwopalne w kontakcie z wodą</li> <li>❖ Nadtlenki organiczne</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Gazy utleniające</li> <li>❖ Substancje ciekłe utleniające</li> <li>❖ Substancje stałe utleniające</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Gazy pod ciśnieniem</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Toksyczność ostra</li> <li>❖ Bardzo toksyczne (grozi śmiercią)</li> <li>❖ Toksyczne</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Substancje powodujące korozję metali</li> <li>❖ Żrące (powoduje poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu)</li> <li>❖ Poważne uszkodzenie oczu</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Substancja działająca uczulająco na drogi oddechowe</li> <li>❖ Mutagen</li> <li>❖ Substancja rakotwórcza</li> <li>❖ Działanie szkodliwe na rozrodczość</li> <li>❖ Działanie toksyczne na narządy docelowe</li> <li>❖ Zagrożenie spowodowane aspiracją</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Toksyczność ostra (działanie szkodliwe)</li> <li>❖ Działanie drażniące na skórę i oczy</li> <li>❖ Działanie drażniące na drogi oddechowe</li> <li>❖ Działanie uczulające na skórę</li> <li>❖ Działanie narkotyczne</li> <li>❖ Stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Stwarzające zagrożenie dla środowiska</li> <li>❖ Toksyczność ostra dla środowiska wodnego</li> <li>❖ Toksyczność przewlekła dla środowiska wodnego</li> </ul>	