

Genetyczny
odcisk palca

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole



Nr 3
maj/czerwiec
2015

316 (LXI) indeks 354562

CENA 25,00 Zł
(w tym 5% VAT)

Doświadczenie

Jak otrzymać
krystaliczne
dendryty srebra

Zadania

- Przykładowy
arkusz maturalny
- Zadania teoretyczne
III etapu 61 Olimpiady
Chemicznej



ISSN 0411-8634



9 704111 863501

Naturalne barwniki

Występowanie i zastosowanie w żywności



edukacja kreatywna

www.aspress.com.pl



Szanowni Państwo

Uzasadniona jest opinia, że chemia, jak żadna inna dziedzina nauk przyrodniczych, pozwala nam wnikać w istotę szeroko rozumianej przemiany w przyrodzie na poziomie zarówno indywidualnych atomów i cząsteczek, jak i większych ich zespołów. W podstawowym kursie chemii uczymy się o zasadzie zachowania energii i o kierunku procesów w przyrodzie, zgodnym z II zasadą termodynamiki. Ta fundamentalna zasada posługuje się pojęciem entropii jako funkcji stanu, której wartość dla ujmowanej całościowo przyrody nie może maleć. Oznacza to, w szczególności, że jeśli przebiega proces tworzenia jakiegokolwiek uporządkowanej (w sensie sposobu rozkładu energii wewnętrznej) struktury, musi równocześnie zachodzić proces entropotwórczy, co najmniej kompensujący ten spadek entropii. Ten prosty sposób rozumowania nie wystarcza jednak do wyjaśnienia procesów tworzenia uporządkowań w stanach odległych od równowagi. Periodyczne bicie serca w organizmach żywych (i „ręciowego serca” w warunkach laboratoryjnych) oraz wiele innych analogicznych zjawisk takiej *dynamicznej samoorganizacji* wymaga zidentyfikowania w ich mechanizmach etapów *dodatnich i ujemnych sprzężeń zwrotnych*, co w najprostszym przypadku oznacza, odpowiednio, autokatalizę lub autoinhibicję. Piśzę o tym nieprzypadkowo, aby zwrócić Państwa szczególną uwagę na ideę dodatkowego sprzężenia zwrotnego, pojawiającą się w artykule p. Marka Plesa o dendrytycznych kryształach srebra, czyli o efektywnej dynamicznej samoorganizacji metalicznej fazy stałej. Ogólne znaczenie roli sprzężeń zwrotnych jako mechanizmów regulacyjnych w przyrodzie wykracza daleko poza opisany tu przypadek wzrostu kryształów. Nawet jedno zdanie na ten temat otworzy przed uczniami ogromne perspektywy zrozumienia dynamiki otaczającego ich świata, które może w przyszłości zechcą rozwijać...

Oczywiście nie zapominamy o doczesnych problemach naszych Czytelników i z tą myślą publikujemy kolejne propozycje zadań maturalnych, a dla najbardziej ambitnych – zadania teoretyczne z III etapu 61. Krajowej Olimpiady Chemicznej. Z kolei p. inż. Leszek Ruchomski spieszy uczniom (i ich nauczycielom) z pomocą, jak zrozumieć (pomóc w zrozumieniu) typowe, ale abstrakcyjnie duże i małe wielkości - na podstawie zręcznie dobranych porównań i zestawień z obiektami makroskopowymi.

Urok chemii polega m.in. na feerii barw, jakie oferują liczne związki i nie musimy ograniczać się zapisami szkolnych programów, aby poznać ich jak najwięcej. Tym razem będą to naturalne barwniki stosowane w żywności, których obszerny opis zawiera opracowanie p. dr Joanny Kurek. Z kolei w rzadko poruszanej na naszych łamach tematykę biochemiczną wprowadzi Państwa, na przykładzie modelowej nici DNA o sympatycznej nazwie CH-E-M-I-A, debiutująca na naszych łamach p. Małgorzata Bukrejewska.

Życzę Państwu miłej lektury.



6 Metaliczne rośliny. Krystaliczne dendryty srebra • Marek Ples

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

38 „Jadalne barwy”. Barwniki naturalne i ich zastosowaniu w żywności • Joanna Kurek



Metodyka i praktyka szkolna

12 Genetyczny odcisk palca

• Małgorzata Bukrejewska

16 Atom i jabłko • Leszek Ruchomski

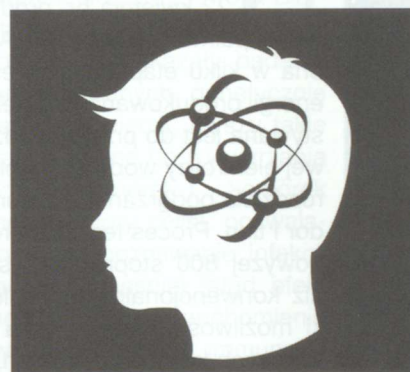
19 Przykładowy arkusz maturalny – wybór zadań • Jadwiga Stachowicz, Urszula Głaszcz, Jadwiga Berecka

Konkursy i olimpiady chemiczne

28 61. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap III

• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej



CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

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.

Nowe spojrzenie na chorobę Alzheimera

Choroba Alzheimera, stosunkowo częsta forma otępienia, może być do tej pory leczona (i to niezbyt skutecznie) jedynie objawowo, ponieważ nieznanne są przyczyny procesów neurodegeneracyjnych, prowadzących ostatecznie do śmierci. Wiadomo, że mózgi osób dotkniętych tym schorzeniem wykazują dwie charakterystyczne cechy – obecność „płytek” – złożonych z białek określanych jako β -amyloidy i „splątków” neurofibrilarnych – skręconych nici białek tau. W połowie kwietnia br. w prestiżowym amerykańskim czasopiśmie „*Journal of Neuroscience*” ukazała się praca [2], która może wskazać szczególną, nową rolę układu odpornościowego w powstawaniu tego schorzenia. Kluczowym elementem nowej koncepcji jest przyjęcie, że przyczyną choroby Alzheimera jest lokalne zakłócenie działania chroniącego mózg układu odpornościowego. Komórki tego układu, zamiast chronić mózg, w tym przypadku prowadzą do jego uszkodzenia przez nadmierne zużywanie L-argininy – istotnej substancji odżywczej i - w konsekwencji – obniżenie całkowitego jej stężenia w mózgu. Należy przypomnieć, że L-arginina jest prekursorem tlenu azotu, cząsteczki kluczowej dla regulacji m.in. ciśnienia krwi i działania właśnie układu odpornościowego, a powstającej w wyniku utleniania L-argininy w obecności specyficznych enzymów z grupy syntaz NO. Następujący w mózgu niekorzystny rozkład L-argininy następował jednak na innej drodze, z udziałem enzy-

mu arginazy. Zaproponowana metoda ograniczania destrukcji L-argininy polegała m.in. na zastosowaniu odpowiedniego inhibitora arginazy – difluorometyloronityny (DFMO), stosowanej wcześniej w leczeniu niektórych nowotworów. Cała koncepcja została zweryfikowana na myszach, specjalnie przygotowanych (także pod względem poziomu tlenu azotu), aby ich układ immunologiczny w jak największym stopniu przypominał ludzki. Jednak nawet jeśli opisana wyżej droga zapobiegania i leczenia choroby Alzheimera zostanie potwierdzona jako terapia skuteczna u ludzi, nie wystarczy karmić się L-argininą, aby temu schorzeniu zapobiec. Gęsty układ komórek i naczyń krwionośnych, określany jako „bariera krew-mózg” skutecznie ogranicza ilość argininy, która może dostać się do mózgu, a ponadto enzym arginaza, jeśli nie zostanie skutecznie farmakologicznie zablokowany, może nadal katalizować niekorzystny rozkład nawet zwiększonej ilości argininy. Tym niemniej dokonane odkrycie jest istotne, bo nikt wcześniej nie wiązał choroby Alzheimera z zaburzeniami układu odpornościowego. Tylko tych myśli żał...

- [1] http://m.interia.pl/fakty/news.nld,1716741?utm_source=Interia&utm_medium=APP&utm_campaign=android
 [2] M.J. Kan et al. The Journal of Neuroscience, 15 April 2015, 35(15): 5969-5982; doi: 10.1523/JNEUROSCI.4668-14.2015
 [3] <http://www.jneurosci.org/content/35/15/5969.short>
 [4] <https://today.duke.edu/2015/04/arginine>

Nowe paliwo z wody

Naukowcy z ośrodka badawczego zbudowanego przez Audi w Dreźnie, rozpoczęli 22 kwietnia br. produkcję testowych partii nowego paliwa, nazwanego Audi e-diesel. Odbywa się ona w kilku etapach: najpierw z odnawialnych źródeł energii produkowana jest elektryczność, która wykorzystywana jest do przeprowadzenia wysokotemperaturowej elektrolizy wody. Elektroliza wysokotemperaturowa rozdziela podgrzaną i zamienioną w parę wodę na wodór i tlen. Proces ten, przeprowadzany w temperaturze powyżej 800 stopni Celsjusza, jest bardziej wydajny niż konwencjonalne technologie, między innymi dzięki możliwości odzyskiwania ciepła. W dwóch kolejnych etapach, wodór reaguje z CO_2 w reaktorach syntezy, ponownie pod ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Wynikiem reakcji jest ciecz, *Blue Crude*, składająca się z długołańcuchowych związków węglowodorowych. Efektywność tego procesu – od odnawialnego prądu do płynnego węglowodoru –

jest bardzo wysoka i wynosi 70 procent. Podobnie jak naturalną ropę naftową, *Blue Crude* uszlachetnia się w procesie rafineryjnym, aż otrzymuje się produkt końcowy, Audi e-diesel. To syntetyczne paliwo nie zawiera siarki i związków aromatycznych oraz charakteryzuje się wysoką liczbą cetanową. Jak wykazały testy laboratoryjne prowadzone przez Audi, paliwo takie nadaje się do mieszania z tradycyjnym olejem napędowym, a według wszystkich przewidywań, wkrótce będzie można go używać również jako samodzielnego paliwa.

By zademonstrować jakość i przydatność nowego paliwa, Federalna Minister Oświaty i Badań Naukowych, prof. dr Johanna Wanka, wzięła pierwsze pięć wyprodukowanych litrów do baku swojego służbowego Audi A8 3.0 TDI clean diesel quattro. „Syntetyczny olej napędowy wytwarzany z użyciem dwutlenku węgla to wielki sukces badań nad zrównoważonym rozwojem. Jeśli uda nam się na szeroką skalę użyć CO_2 jako surowca, w ogromnym stopniu przyczynimy się do ochrony klimatu, oszczędności zasobów i przygotujemy drogę dla „Green Economy” – powiedziała minister Wanka.



www.audi-technology-portal.de

Komary, bliźniaki i przekleństwa dziedziczności

Nieraz na tych łamach pisaliśmy o chemicznych (zapach, wydzielanie CO₂) i fizycznych (podwyższona temperatura) przyczynach, dla których komary z upodobaniem kąsają tylko pewne osoby, inne pozostawiając we (względny) spokoju. Dodajmy do tego także atrakcyjny dla komarów stan ciąży, ale z oczywistych powodów dotyczy on tylko mniej więcej połowy ludzkości. Istnieją z kolei przesłanki, że niektórzy ludzie wytwarzają na skórze naturalne repelenty przeciw komarom. Teraz pora na argument bardziej wyrefinowany, ponieważ brytyjscy naukowcy z Londyńskiej Szkoły Higieny i Medycyny Tropikalnej przeprowadzili ostatnio badania dowodzące, iż także geny decydują o naszej relacji z komarami (czy raczej – komarzycami) [1–3]. Idea tych badań była genialnie prosta – zaangażowano w nie (ludzkie) bliźnięta o różnym pochodzeniu – jednojajowe (o identycznym materiale genetycznym) i dwujajowe (tym materiałem się różniące). Komary sprawiedliwie, czyli podobnie cięty bliźnięta z pary jednojajowej, podczas gdy wśród bliźniaków dwujajowych upodobanie znajdowały w karmieniu się głównie jednym z nich. Chociaż opis takich badań może wydawać się nie do końca poważny i kwalifikować je nawet do naj-

bliższej edycji „Antynobli”, to odnośna praca [3] została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie „PLOS” (zresztą jedno drugiego nie wyklucza). Pomyślmy, że oznacza to w istocie, iż po naszych przodkach możemy odziedziczyć nie tylko wzrost, poziom inteligencji i skłonności do różnych schorzeń, ale także skłonność komarów do nas... Nie zidentyfikowano dotychczas tych genów, więc nie wiadomo, jak obdarzeni nimi, genetycznie zatem obciążeni, nieszczęśnicy mają sobie radzić. Autorzy odnośnego artykułu donoszą, że tradycyjne sposoby, polegające na picu piwa (z czosnkiem, jak w Niemczech), jedzenie samego czosnku czy łykanie witamin z grupy B, nie sprawdzą się w tym przypadku, a mogą nawet pogorszyć sprawę, bo nieuchronny skutek wypicia piwa, jakim jest wzrost temperatury ciała, wręcz przyciągnie komary, o czym była mowa już wyżej. Być może jest to najpoważniejsze zmartwienie dla bywalców Oktoberfest (które to święto, jak wiadomo, odbywa się niemal całkowicie we wrześniu, kiedy sezon na komary jeszcze trwa).

- [1] http://m.interia.pl/fakty/news,nld,1722026?utm_source=Interia&utm_medium=APP&utm_campaign=android
- [2] <http://www.natureworldnews.com/articles/14292/20150423/blame-mosquito-bites-on-your-genes.htm>
- [3] <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0122716>

Białko LEM – kolejny cudowny lek na raka?

Cóż, nie traćmy (po raz kolejny) nadziei. Tym razem w roli panaceum występuje białko, które, ku zaskoczeniu badaczy, wzmacnia nasz system odpornościowy w takim stopniu, że powinien on sobie poradzić z niemal wszystkimi możliwymi wirusami i komórkami nowotworowymi. Brzmi to pięknie, ale czy to możliwe? Wyniki sześćdziesięcioletnich badań na myszach, ale także na ludzkich tkankach, są obiecujące – opublikowano je w kwietniowym wydaniu prestiżowego czasopisma „Science” [2]. Białko, określone skrótem LEM (*Lymphocyte Expansion Molecule*) promuje rozprzestrzenianie się cytotoksycznych komórek T, które zabijają zarówno komórki nowotworowe, jak i komórki zainfekowane wirusem. Chociaż komórki T stanowią istotny element układu immunologicznego, mogą okazać



się niezdolne do powstania w dostatecznie dużej ilości, gdy infekcja wirusowa jest poważna lub gdy nowotwór znajduje się w zaawansowanym stadium rozwoju. Białko LEM zwiększa więc wytwarzanie komórek T – nawet 10-krotnie, jak wykazały badania na modyfikowanych genetycznie myszach. Co więcej, myszy takie były także zdolne do wytwarzania innego typu komórek T – komórek pamięci (*memory cells*), pozwalających na rozpoznawanie infekcji doznanych wcześniej (stąd efekt „pamięci”) i szybkie uruchomienie stosownej odpowiedzi immunologicznej. Badacze mają nadzieję na rozpoczęcie konkretnych testów na ludziach za 3 lata...

- [1] <http://m.onet.pl/wiadomosci/nauka,ybjsc6>
- [2] I. Okoye et al. 'The protein LEM promotes CD8+ T cell immunity through effects on mitochondrial respiration.' *Science*, 16 April 2015. DOI: 10.1126/science.aaa7516
- [3] <http://www.sciencemag.org/content/early/2015/04/15/science.aaa7516.abstract>
- [4] http://www3.imperial.ac.uk/newsandeventspggrp/imperialcollege/newsummary/news_16-4-2015-14-51-47



Krystaliczne dendryty srebra

Wystarczy rzut oka na układ okresowy pierwiastków, by stwierdzić, że metale stanowią zdecydowaną większość wszystkich znanych pierwiastków. Czym są jednak metale?

Marek Ples

Metale odegrały bardzo ważną rolę w procesie rozwoju ludzkiej cywilizacji. Znajduje to odzwierciedlenie w podziale prehistorii na epoki. Tylko epoka kamienna jako najwcześniejsza i najdłuższa trwająca opierała się na wykorzystaniu narzędzi wykonanych z różnego rodzaju kamienia. Każda kolejna epoka wiązała się już z opowaniem metod pozyskiwania i wykorzystania metali różnego rodzaju. Były to odpowiednio epoki: miedzi, brązu i żelaza. Oczywiście, z metali nie wykonywano wyłącznie użytecznych sprzętów i narzędzi. Metale takie jak złoto czy srebro, ze względu na szczególne właściwości, piękny wygląd lub rzadkość występowania były wykorzystywane także do produkcji ozdób, czy nawet jako waluta.

Wystarczy rzut oka na układ okresowy pierwiastków, by stwier-

dzić, że metale stanowią zdecydowaną większość wszystkich znanych pierwiastków. Czym są jednak metale? Wśród innych substancji prostych wyróżniają się one występowaniem elektronów swobodnych w obrębie sieci krystalicznej. Obecność swobodnych elektronów, jako zdolnych do ruchu nośników ładunku elektrycznego, jest powodem bardzo dobrego przewodnictwa elektrycznego metali. Pierwiastki metaliczne w stałym stanie skupienia cechują się też zwykle połyskiem, ciągliwością, kowalnością oraz dobrym przewodnictwem cieplnym. Z punktu widzenia chemika ważne jest też to, że metale dążą do tworzenia związków o właściwościach raczej zasadowych i nukleofilowych niż kwasowych i elektrofilowych.

Jak wiadomo, wśród metali wyróżnia się klasę metali szlachetnych. Jest to zwyczajowa nazwa niereaktywnych chemicznie metali, do których zalicza się platynowce (ruten, rod, pallad, osm, iryd i pla-

tynę) oraz dwa pierwiastki z grupy miedziowców: srebro i złoto. Niektórzy dołączają do nich także ren i rtęć. Miedź, ze względu na nieco wyższą reaktywność, bywa nazywana metalem półszlachetnym.

Metale w stanie stałym występują w formie krystalicznej. Kryształy metali mogą mieć różnorodne formy. Jedną z nich są właśnie dendryty, będące swoistymi agregatami drobnych kryształów. Kształtem przypominają zwykle rozgałęzione pędy roślinne.

Formowanie się dendrytów wymaga odpowiednich warunków. Struktury te odznaczają się pięknem, a co więcej, ich studiowanie pozwala na wyciągnięcie pewnych wniosków co do natury procesów kształtujących wiele aspektów natury. Z tych właśnie powodów wyhodujemy srebrne dendryty!

Doświadczenie

Krystaliczne srebro w postaci dendrytów można otrzymać na dwa podobne, ale różniące się szczegółami sposoby. Każdy z nich zapewnia uzyskanie nieco odmiennego efektu, dlatego zachęcam szanownych Czytelników do wypróbowania obu wersji.

Jako źródło srebra w obu przypadkach zastosujemy azotan(V) srebra AgNO_3 . Związek ten bywa do dziś nazywany lapisem, ponieważ już alchemicy ochrzcili go terminem *lapis infernalis* (łac. kamień piekielny). Można się jednak zastanawiać, dlaczego substancja, występująca w postaci białych kryształów (fot. 1) otrzymała tak



Fot. 1. Kryształy azotanu(V) srebra

demoniczną nazwę? Jednym z powodów był z całą pewnością fakt, iż pod wpływem światła w wyniku kontaktu AgNO_3 ze skórą powstaje metaliczne srebro, co objawia się powstaniem czarnych, trudnych do usunięcia plam. Przebarwienia te znikają dopiero po kilku, kilkunastu dniach, wraz z łuszczącym się naskórkiem. Niech będzie to ostrzeżeniem, by przy pracy korzystać zawsze ze środków ochrony osobistej. Fartuch, rękawiczki i okulary ochronne są tu nieodzowne!

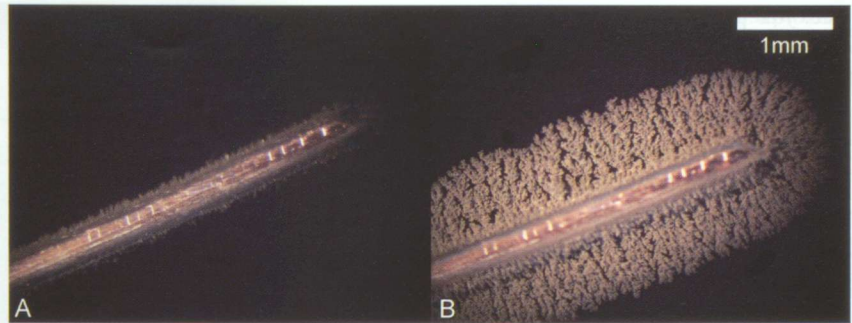
Zapoznajmy się więc ze sposobem przeprowadzenia proponowanych doświadczeń.

Wersja I

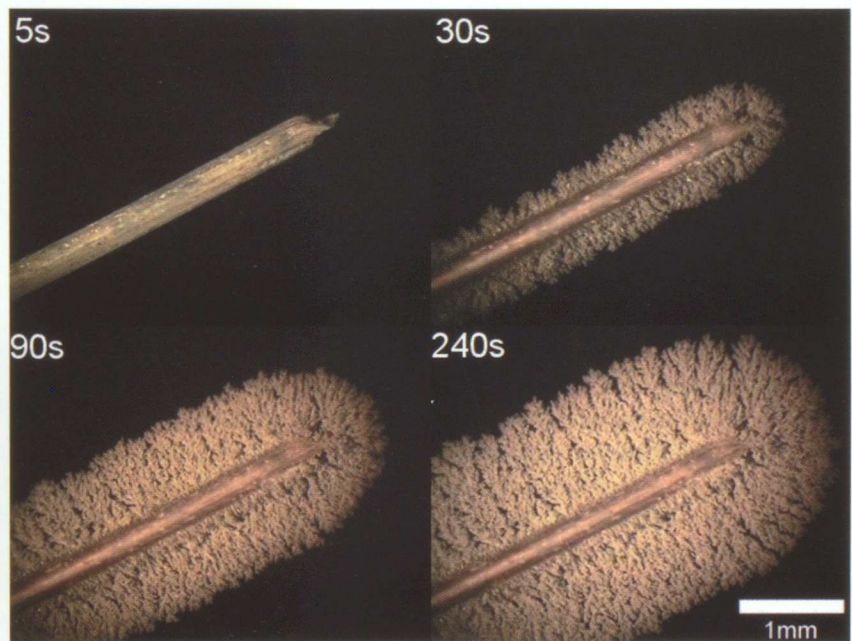
Do przeprowadzenia tej wersji doświadczenia musimy przygotować kilkuprocentowy, wodny roztwór azotanu(V) srebra AgNO_3 . Trzeba koniecznie użyć wody destylowanej lub demineralizowanej, ponieważ woda pochodząca z sieci wodociągowej zawiera zwykle zanieczyszczenia, które w reakcji z jonem srebra(I) powodują powstanie wyraźnego zmętnienia. Ja zastosowałem roztwór o stężeniu około 3%. Dobierając różne stężenia można uzyskiwać zróżnicowane efekty, tak więc zachęcam Czytelnika do eksperymentów.

Drugą konieczną rzeczą jest drut miedziany, najlepiej o średnicy w zakresie 0,2–0,5 mm. Nie może być on pokryty izolacją, a powierzchniową warstwę tlenków i innych zanieczyszczeń należy usunąć poprzez oszlifowanie drobnociarnistym papierem ściernym i przemycie acetonem.

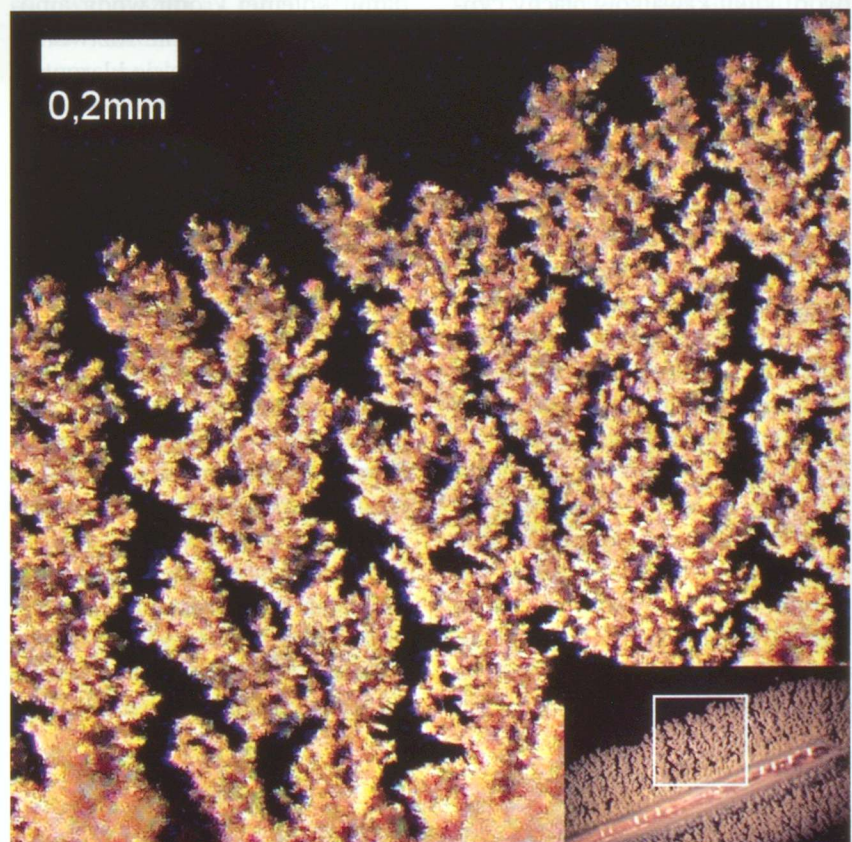
Wszystko gotowe? A więc połóżmy kilkucentymetrowy fragment miedzianego drucika na ciemnej powierzchni i zalejmy go kilkoma kroplami roztworu azotanu srebra. Dalszy rozwój wypadków dobrze jest obserwować przez szkło powiększa-



Fot. 2. Formowanie się dendrytów srebra: A – początkowe stadium, B – późne stadium, widoczne dobrze wykształcone dendryty srebra



Fot. 3. Formowanie się dendrytów srebra: kolejne stadia czasowe; czas liczono od momentu zanurzenia drutu miedzianego w roztworze AgNO_3



Fot. 4. Powiększenie obrazu dendrytów; w prawym dolnym rogu pokazano, z którego obszaru uzyskano powiększenie

jące. Już po chwili na powierzchni drutu można łatwo zauważyć jakby błyszczący meszek (fot. 2A). Przerwanie obserwacji w tym momencie byłoby jednak błędem! Meszek rozrasta się bowiem w dalszym ciągu, w końcu formując piękne, rozgałęzione struktury zbudowane z metalicznego srebra (fot. 2B).

Wzrost struktur jest bardzo szybki – pojawianie się nowych odgałęzień i ich wydłużanie jest widoczne gołym okiem, czego dowodzi sekwencja obrazów widoczna na fot. 3.

Dokładniejsze przyjrzenie się powstałym dendrytom ujawnia ich subtelną, drzewiastą strukturę, co jest widoczne na zdjęciach w powiększeniu (fot. 4).

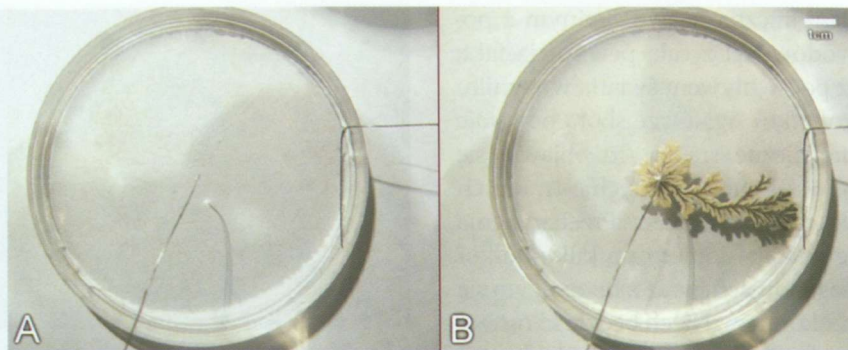
Doświadczenie można powtarzać wielokrotnie, za każdym razem usuwając kawałkiem bibuły filtracyjnej zredukowane srebro i wymieniając roztwór soli srebra.

Pozostałości roztworu AgNO_3 nie wolno wylewać do zlewu, ponieważ nawet minimalne zanieczyszczenia solami srebra zabijają mikroorganizmy wykorzystywane w oczyszczalniach ścieków. Mimo wszystko usunięcie pozostałości roztworu nie jest trudne: srebro wystarczy zredukować poprzez wrzucenie do roztworu kilku kawałków blachy cynkowej lub granulek tego metalu. Wnikliwy czytelnik z pewnością zapyta: Dlaczego w tym przypadku wykorzystamy cynk, a nie miedź?

Oczywiście, można wykorzystać miedź. Jednak redukcja za pomocą cynku zajdzie znacznie szybciej. W tym przypadku niestety nie uzyskamy takich pięknych srebrnych struktur, a jedynie niepozorny ciemny osad silnie rozdrobnionego srebra, który można odsączyć i wykorzystać w innym celu.

Wersja II

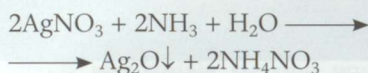
W drugiej wersji doświadczenia do przygotowania roztworu soli srebra, oprócz azotanu(V) srebra AgNO_3 potrzebujemy także wody amoniakalnej $\text{NH}_3(\text{aq})$ o stężeniu około 25% [1].



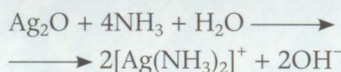
Fot. 5. Elektrolityczna metoda hodowli dendrytów srebra; A – gotowy układ doświadczalny, B – otrzymane dendryty

Amoniak ulatniający się z wody amoniakalnej ma działanie drażniące, a w większych stężeniach jest trujący! Doświadczenia z wykorzystaniem tej substancji trzeba prowadzić pod sprawnym wyciągiem lub na zewnątrz.

Przygotowanie roztworu jest nieco bardziej skomplikowane [2]. Najpierw sporządzamy 50 cm^3 roztworu AgNO_3 o stężeniu około 3%. Następnie, ciągle mieszając, dodajemy kropla po kropli wodę amoniakalną. Początkowo powstaje brunatny osad tlenku srebra(I) Ag_2O w myśl równania reakcji:



W pewnym momencie, po dodaniu kolejnej kropli wody amoniakalnej osad ulegnie rozтворzeniu, a roztwór stanie się klarowny. Dzieje się tak, ponieważ tlenek Ag_2O reaguje z nadmiarem amoniaku dając w efekcie rozpuszczalny kompleks diaminasrebra(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ według:



Ostrzegam: roztworu tego nie wolno przygotowywać na zapas i przechowywać, ze względu na możliwość powstawania po pewnym czasie tak zwanego srebra piorunującego o niezbyt dobrze poznanym składzie (uważane za azotek srebra Ag_3N lub jego mieszaninę z imidkiem srebra Ag_2NH) i silnych właściwościach wybuchowych. Roztwór pozostały po doświadczeniu należy

jak najszybciej usunąć w opisany później sposób.

Do tej wersji doświadczenia potrzebujemy ponadto źródła prądu stałego o napięciu kilku woltów (np. baterii płaskiej 4,5 V), odpowiednich przewodów i drutu o średnicy około 1 mm, najlepiej stalowego – może być to wyprostowany spinacz biurowy.

Zestawienie potrzebnego układu nie jest trudne. Do płaskiego naczynia, np. szalki Petriego, wlewamy kilkucentymetrową warstwę uprzednio przygotowanego roztworu diaminasrebra(I), umieszczając na brzegu całkowicie zanurzoną anodę wykonaną z drutu stalowego. Katodę natomiast umieszczamy pośrodku naczynia. Ważne jest jednak, by dotykała ona jedynie granicy faz między wodą a powietrzem. Zbyt głębokie zanurzenie katody może uniemożliwić otrzymanie oczekiwanego efektu. Gotowy układ przedstawia fot. 5A.

Natychmiast po podłączeniu elektrod do źródła napięcia na granicy faz wokół katody zaczynają się formować srebrzyste, rozgałęzione struktury (Fot.5B). Tym razem są one zdecydowanie większe niż w poprzednim przypadku, więc do ich obserwacji nie jest potrzebne żadne szkło powiększające. Proces ich formowania jest widoczny gołym okiem i trwa kilkadziesiąt sekund. Kształt otrzymanych w ten sposób drzewiastych dendrytów bywa naprawdę interesujący, szczególnie przy dokładniejszym przyjrzeniu się (fot. 6).



Fot. 6. Zbliżenie obrazu otrzymanej struktury

Pozostały po doświadczeniu roztwór należy zneutralizować poprzez delikatne zakwaszenie kwasem chlorowodorowym HCl, a następnie zredukowanie pozostałego srebra na powierzchni cynku, podobnie jak w poprzednim przypadku. Przypominam raz jeszcze: tego roztworu nie wolno przechowywać!

Wyjaśnienie

Jak często bywa, podstawy zachodzenia obserwowanych zjawisk nie są skomplikowane. W obu wersjach doświadczenia dochodzi do redukcji jonów srebra do wolnego srebra metalicznego.

W pierwszym przypadku srebro jest wypierane z roztworu na drodze reakcji z metaliczną miedzią. Jak wiemy, metale bardziej aktywne chemicznie, to jest o niższym potencjale standardowym E^0 , wypierają ze związków metale mniej aktywne, o wyższym potencjale. W przypadku srebra jego potencjał standardowy (mierzony względem elektrody wodorowej) wynosi 0,80 V, a dla miedzi 0,34 V [3]. Możemy więc zapisać zachodzącą reakcję:



Miedź roztwarza się, przechodząc w dwudodatnie kationy, a srebro ulega redukcji do postaci atomowej.

W drugim przypadku proces odbywa się na drodze elektrolitycznej: kation srebra ulega redukcji dzięki dostarczanym przez katodę elektronom:



Kation srebrowy ukazano tutaj w uproszczeniu jako jon prosty Ag^+ , ale pamiętajmy, że w rzeczywistości w reakcji uczestniczą jony kompleksowe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

W ten sposób dowiadujemy się wprawdzie, w jaki sposób w przebiegu doświadczenia uzyskujemy metaliczne srebro, ale nie tłumaczy to mechanizmu odpowiedzialnego za powstanie tak charakterystycznych struktur.

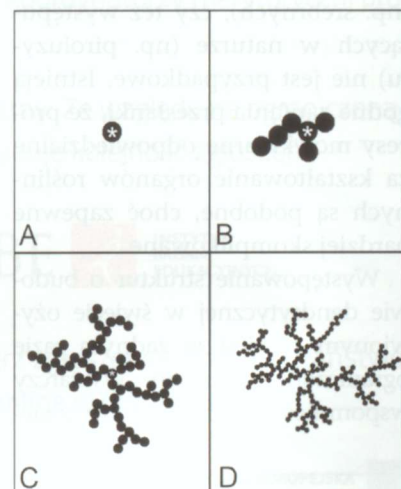
Wydzielone, metaliczne srebro jest doskonałym przewodnikiem elektrycznym, więc elektrony, czy to uwolnione z atomów miedzi (wersja I), czy dostarczone przez katodę (wersja II), mogą się przemieszczać do uformowanych już warstw srebra i umożliwiać dalszą redukcję metalu w tych miejscach. Początkowe niejednorodności w odkładaniu warstw, spowodowane zanieczyszczeniami, nieidealnym wymieszaniami roztworu, różnicami temperatury, dyfuzją, ruchami Browna i innymi czynnikami zostają wyolbrzymione, dając w efekcie strukturę sprawiającą wrażenie przypadkowej. Dokładne wyjaśnienie tego zjawiska wymaga nieco zastanowienia.

Dlaczego końcowe fragmenty metalicznych agregatów rosną zdecydowanie szybciej niż inne? Można to stosunkowo łatwo wyjaśnić faktem, że ładunek elektryczny ma tendencję do gromadzenia się w tych rejonach powierzchni ciała, które wykazują jak największą krzywiznę. Dzięki temu w dystalnych rejonach struktury gęstość ładunku jest największa, więc redukcja jonów srebra zachodzi tam najszybciej, co powoduje jeszcze większą prędkość wydłużania się tej struktury. Jest to więc swoisty przykład dodatniego sprzężenia zwrotnego. Szczególnie dobrze widać to w II wersji doświadczenia, gdzie najdłuższe i najbardziej rozbudowane rozgałęzienia kierują się zawsze w stronę anody. Dzieje się to za sprawą oddziaływań elektrostatycznych. Jak wiemy, ładunki o przeciwnych znakach się przyciągają.

Takie wyjaśnienie nie jest jednak w dalszym ciągu pełne, ponieważ przy wspomnianych założeniach można się raczej spodziewać powstania długich i prostych struktur igiełkowatych. Natomiast w toku doświadczenia zaobserwowaliśmy liczne ich rozgałęzienia. Można to wytłumaczyć zjawiskiem agregacji ograniczonej dyfuzją (ang. *diffusion-limited aggregation*) [4]. Dla uproszczenia rozpatrzmy przykład w dwóch wymiarach, jednak model może być bez problemów odniesiony także do przestrzeni trójwymiarowej.

Założmy pewne nieruchome ciało nazywane ziarnem (ang. *seed*) umieszczone na rozpatrywanej powierzchni (rys. 1A). Po powierzchni poruszają się w sposób chaotyczny cząstki, które mogą zostać unieruchomione na powierzchni ziarna lub innych unieruchomionych już wcześniej cząstek. W ten sposób powstaje pewna struktura początkowa o przypadkowej budowie (rys. 1B).

Logicznie rzecz biorąc, największe prawdopodobieństwo przyłączenia nowych cząstek będzie występowało nie w okolicach punktu centralnego, lecz na powstających w sposób przypadkowy rozgałęzieniach, z racji ich rozciągłości przestrzennej. Dzięki temu powstała struktura rozrasta się, zyskując drzewiastą, coraz bardziej rozgałęzioną formę (rys. 1C, D). Zaskakujące jest,



Rys. 1. A, B, C, D – Kolejne etapy symulacji procesu agregacji ograniczonej dyfuzją; asteryskiem oznaczono ziarno

że przy tak prostych założeniach ostatecznie wykształcają się struktury, które mogą wręcz zachwycać swoim geometrycznym pięknem (rys. 2). Rzucą się w oczy podobieństwo z otrzymanymi doświadczalnie dendrytami srebra (fot. 4 i 6).

Model ten można bez trudności odnieść do sytuacji, z jaką mieliśmy do czynienia w opisywanych doświadczeniach: ruchliwe jony srebra obecne w roztworze były zredukowane na powierzchni metalu do nierozpuszczalnych, a więc unieruchomionych atomów srebra. Należy też zauważyć, że proces agregacji ograniczonej dyfuzją jest tu dodatkowo wspomagany wspomnianym wcześniej nierównomiernym rozłożeniem ładunku elektrycznego.

Opisane procesy nie są jedynie laboratoryjną ciekawostką – występują one w naturze. Przykładem tego są choćby dendryty piroluzytu, dosyć powszechnie występującego minerału będącego krystaliczną odmianą tlenku manganu(IV) MnO_2 (fot. 7). Agregaty piroluzytu bywają często mylone ze skamieniałościami roślin, lecz są całkowicie abiotycznego pochodzenia.

Analogiczne struktury można dostrzec także u roślin. Podobieństwo gałązki żywotnika zachodniego *Thuja occidentalis* do dendrytów otrzymanych sztucznie (np. srebrnych), czy też występujących w naturze (np. piroluzytu) nie jest przypadkowe. Istnieją godne zaufania przesłanki, że procesy molekularne odpowiedzialne za kształtowanie organów roślinnych są podobne, choć zapewne bardziej skomplikowane.

Występowanie struktur o budowie dendrytycznej w świecie ożywionym nie jest w żadnym razie ograniczone do roślin. Wystarczy wspomnieć choćby budowę zwie-



Rys. 2. Efekt symulacji procesu agregacji ograniczonej dyfuzją; etap późniejszy niż na rys. 1D

rzących komórek nerwowych – posiadają one silnie rozgałęzione wypustki, nazywane także dendrytami.

Budowa opisanych struktur przywodzi na myśl także fraktale,



Fot. 7. Dendryty piroluzytu na powierzchni wapienia (zbiory własne autora)

czyli obiekty cechujące się samopodobieństwem [5]. Właściwość ta objawia się w ten sposób, że elementy fraktala są podobne do jego całości. Z racji olbrzymiej różnorodności obiekty te wymykają się ścisłej definicji. Interesujące jest, że mimo często wręcz niesamowitej komplikacji budowy (tzw. nieskończona subtelność), fraktale dają się zwykle opisać względnie prostą definicją rekurencyjną [6].

Zauważmy, w jaki interesujący sposób, wychodząc od w gruncie rzeczy nieskomplikowanych doświadczeń, przeszliśmy do rozważań bardziej zasadniczej natury. Nie jest więc konieczne posiadanie wartego miliony złotych sprzę-



Fot. 8. Fragment pędu żywotnika zachodniego *Thuja occidentalis*

tu (choćby to przydatne), by móc wkroczyć na trop prawdziwości i zasad rządzących naszym światem. I to moim zdaniem jest piękne w nauce!

mgr Marek Ples

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

Literatura:

- [1] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2001, s. 7–9,
- [2] Dobrowolski J., *Podręcznik chemii analitycznej*, Państwowe Zakłady Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1964, s. 203,
- [3] *CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th*, CRC Press, 2008,
- [4] Witten T. A., Sander L. M., *Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon*, *Physical Review Letters* 47, 1981,
- [5] Barnsley M.F., *Fractals Everywhere*, Academic Press Professional, Boston, 1993,
- [6] Falconer K., *Techniques in Fractal Geometry*, John Wiley and Sons, 1997.

Errata: w numerze 2/2015, na s. 11, pojawiło się sformułowanie, iż „istnieją także substancje zachowujące właściwości tryboelektryczne nawet po zanurzeniu w cieczy”, podczas gdy, zgodnie z tematyką artykułu, powinny to być właściwości tryboluminescencyjne.



Konferencje pt. „SuperMemo jako metoda wspomagająca uczenie się i nauczanie”

SuperMemo World zaprasza na cykl konferencji pt.: „SuperMemo jako metoda wspomagająca uczenie się i nauczanie”. Do udziału w konferencjach zapraszamy dyrektorów szkół, nauczycieli, pracowników organów prowadzących szkoły i organów sprawujących nadzór pedagogiczny z terenu całego kraju.

Metoda SuperMemo oraz narzędzia serwisu e-learningowego supermemo.net zostały wykorzystane w ogólnopolskim projekcie „Uczeń online”, realizowanym w latach 2010 - 2015 w 50 szkołach na III i IV etapie edukacyjnym. Konferencje mają na celu upowszechnienie rozwiązań wypracowanych w ramach projektu, które mogą zostać wykorzystane i rozwijane w Państwie pracy. Spotkania będą dotyczyły w szczególności problematyki indywidualizacji nauczania, wspierania uczniów w rozwijaniu kluczowych kompetencji oraz pobudzania aktywności i kreatywności uczniów z zastosowaniem technologii informacyjno – komunikacyjnych. Aspekty metodyczne i pedagogiczne zastosowanych rozwiązań przybliżą Państwu koordynatorzy merytoryczni projektu „Uczeń online” oraz nauczyciele zaangażowani w realizację projektu.

Harmonogram konferencji:

Poznań - 01.06.2015
Wrocław - 08.06.2015
Kraków - 09.06.2015
Lublin - 10.06.2015
Warszawa - 11.06.2015
Gdańsk - 12.06.2015

Udział w konferencjach jest bezpłatny. Ze względu na ograniczoną liczbę miejsc o udziale w konferencji decyduje kolejność zgłoszeń.

Patron konferencji: **IBE**  INSTYTUT
BADAN
EDUKACYJNYCH

Program konferencji oraz formularz zgłoszeniowy znajdują Państwo na stronie internetowej www.uczenonline.pl/konferencje



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Genetyczny odcisk palca

Skąd pracownicy laboratorium bądź lekarze wiedzą czy przekażą nam dobre, czy też złe wieści na temat naszego stanu zdrowia? Skąd wiadomo czy biorca organu mógłby przyjąć narząd od swego dawcy? Jak wyjaśnić postęp w chemioterapii nowotworu?

Małgorzata Bukrejwska

W życiu codziennym często zastanawiamy się nad przebiegiem procesów, w wyniku których otrzymujemy dane świadczące o chorobie organizmu bądź też o jej przebiegu. Odpowiedzi możemy szukać jedynie w przebiegu odpowiednich reakcji chemicznych, które tylko na początku mogą wydawać się trudne do zrozumienia.

Podstawowym procesem odpowiedzialnym za uzyskanie powyższych wyników jest opracowana w 1983 roku przez Kary'ego Mullisa i współpracowników z firmy Cetus reakcja łańcuchowa polimerazy (PCR – ang. *Polymerase Chain Reaction*). Jej głównym zadaniem jest powielenie wybranego fragmentu cząsteczki DNA.

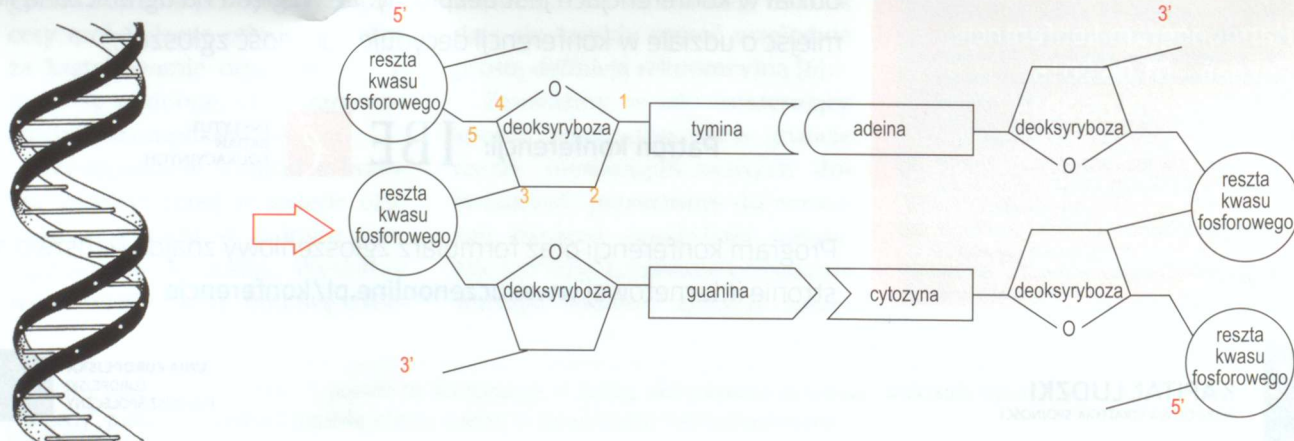
W 1953 roku James Watson i Francis Crick odkryli model podwójnej helisy DNA. Jego istotą jest to, że cząsteczka DNA składa się z dwóch, biegnących w przeciwnych kierunkach (patrz wyjaśnienie poniżej), łańcuchów polinukleotydowych owijających się wokół wspólnej osi. Nukleotydy zbudowane są z reszty cukrowej (w DNA jest to deoksyryboza, a w RNA – ryboza) i co najmniej jednej reszty fosforanowej oraz zasady azotowej: purynowej (adeniny lub guaniny) i pirymidynowej (tyminy, cytozyny oraz uracylu zamiast tyminy w RNA). Jedną z nici DNA stanowi łańcuch polinukleotydowy, „biegnący” w kierunku od końca 5'-hydroksylowego (atom węgla 5' z wolną

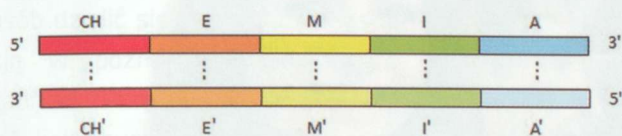
lub ufosforylowaną grupą hydroksylową) skrajnego nukleotydu do końca 3' (atom węgla 3' wraz z wolną grupą hydroksylową, do której mogą przyłączać się kolejne nukleotydy) drugiego skrajnego nukleotydu. Drugi łańcuch polinukleotydowy również zawiera końce 5' i 3', jednak „biegnie” on w przeciwnym kierunku do łańcucha pierwszego.

W obrębie takiej struktury muszą istnieć oddziaływania, dzięki którym możliwe jest zachowanie stabilności skrętów i całkowitej budowy DNA. Główną rolę w utrzymaniu stabilności struktury odgrywają wiązania wodorowe pomiędzy zasadami azotowymi (cytozyna-guanina, adenina-tymina) a także oddziaływania hydrofobowe, które chronią cząsteczki kwasu nukleinowego przed oddziaływaniem z cząsteczkami wody.

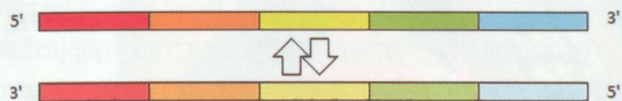
Polimerazy DNA są enzymami potrafiącymi dołączać kolejne nukleotydy do końca 3' istniejącej już nici kwasu nukleinowego, a więc syntezować nową nici DNA poprzez wydłużanie końca 3' odcinka polinukleotydowego. Dzięki temu bez trudu potrafimy namnażać odcinki długości od 6 kb do 40 kb (ang. *kilobase*, tysiąc par zasad). Za to osiągnięcie w 1993 r. Kary Mullis otrzymał Nagrodę Nobla z chemii.

Całość procesu łatwo wyjaśnić na podstawie poniższych rysunków. Jedną z nici DNA oznaczmy jako „CH-E-M-I-A” a drugą, komplementarną jako „CH'-E'-M'-I'-A'”. Możemy otrzymać dużą ilość kopii żółtego fragmentu „M” pod warunkiem, że znane nam będą fragmenty go oskrzydłające (pomarańczowy „E” oraz zielony „I”).

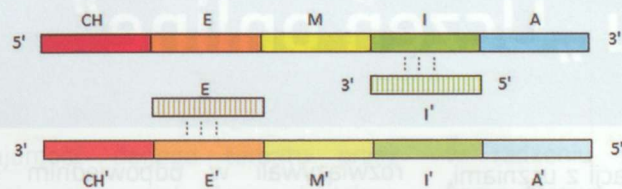




Pierwszy etap to denaturacja, która polega na oddzieleniu się od siebie dwóch nici początkowej cząsteczki DNA przy zastosowaniu wysokiej temperatury (95°C) przez 15 sekund.

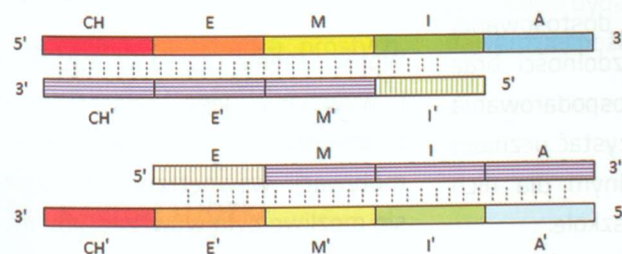


Kolejny proces polega na spontanicznym parowaniu się zasad pochodzących z różnych nici kwasów nukleinowych. Jest to tzw. hybrydyzacja odcinków starterowych z niemi DNA.



Proces ten może zachodzić z częściową lub całkowitą komplementarnością (w przypadku cząsteczek DNA adenina łączy się z tyminą – lub uracylem w RNA, a guanina z cytozyną). Ochładzamy środowisko reakcji do 54 stopni Celsjusza, dzięki czemu nasze odcinki starterowe „E” i „I” parują się spontanicznie z odcinkami „E'” oraz „I'”. Wyjściowa cząsteczka DNA nie ulega denaturacji, ze względu na to, że odcinki starterowe są dodawane w dużym nadmiarze.

W ostatnim etapie syntezowane jest DNA. Proces ten nazywamy elongacją, czyli wydłużaniem. Wydłużanie następuje w kierunku sekwencji docelowej, ponieważ koniec 3' startera „I'” jest zwrócony w kierunku rejonu „M'”, a koniec 3' startera „E'” - w kierunku rejonu „M'”. Badany roztwór ogrzewamy do 72 stopni Celsjusza, gdyż jest to temperatura optymalna dla naszego enzymu – polimerazy DNA. Zwykle stosowany czas polimeryzacji wynosi 30 sekund.



Jedną z nowo zsyntetyzowanych nici jest nić E-M-I-A, a drugą CH'-E'-M'-I', a więc replikacji (powieleniu) uległy obydwie nici sekwencji docelowej (CHEMIA oraz CH'E'M'I'A'). Wymienione 3 etapy reakcji możemy powtarzać, cyklicznie zmieniając czas i temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Po dwudziestu cyklach, w czasie krótszym niż 1 godzina, DNA zostaje powielony milion razy, a po 30 cyklach – miliard razy.

Jak zaznaczyłam we wstępie, poprzez powielenie fragmentów DNA (reakcja łańcuchowa polimerazy – PCR) możemy ujawnić obecność wirusa HIV (wirus ludzki niedoboru odporności) u osobników, u których nie doszło do wytworzenia się odpowiedzi immunologicznej na ten patogen, wskutek czego wirusa nie wykryje się za pomocą testów opartych na przeciwciałach. PCR znajduje zastosowanie w rozwiązywaniu zagadnień prawno-medycznych. Na przykład, jeśli główny układ zgodności tkankowej człowieka – HLA (*human leukocyte antigens*) dawcy i biorcy przeszczepu nie wykazuje dostatecznej zgodności, przeszczepiane organy ulegną odrzuceniu. Dodatkowo, dzięki powielaniu ocalałych fragmentów nici polinukleotydowych możemy dokonywać rekonstrukcji DNA, które mogłyby pochodzić z pradawnych organizmów. Naukowcom udało się powielić fragment DNA (metodą PCR) z termita zabalsamowanego w bursztynie, mający aż 25 milionów lat. Omawiana reakcja zapoczątkowała również wielki przełom w kryminologii.



Wyniki analizy próbek krwi i nasienia stanowią dowody sądowe w procesach o zabójstwo lub gwałt. Wiele naukowców zadaje sobie pytanie: Do czego jeszcze posłuży nam reakcja łańcuchowa polimerazy? Jak wiele innych sekretów z zakresu biologii czy chemii uda nam się dzięki niej rozwiązać? Miejmy nadzieję, że w nieodległej przyszłości znów usłyszymy o kolejnym rewolucyjnym przełomie w nauce.

Małgorzata Bukrejewska
studentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Katedra Biotechnologii Molekularnej

Literatura:

- [1] S. Lubert, *Biochemia*, wyd. 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003
- [2] Pr. zb. pod red. P. Węgleńskiego, *Genetyka molekularna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995
- [3] <http://www.e-biotechnologia.pl/Artykuly/pcr>
- [4] http://biologia.opracowania.pl/kwasy_nukleinowe_dna_i_rna/



SuperMemo

Since 1991

Realizacja projektu „Uczeń online”

Realizacja trwającego pięć lat projektu „Uczeń online” rozpoczęła się w 2010 roku, kiedy w szkołach zapoczątkowany został proces wdrażania Technologii Informacyjno Komunikacyjnej, która ma podnieść kompetencje i wyniki w nauce oraz stanowić wsparcie aktywności uczniów i rozwijać ich indywidualne zainteresowania.

Produkt finalny pracy uczniów w projekcie to kurs tematyczny umieszczony na platformie internetowej supermemo.net, który pozwala innym na zdobycie wiedzy na określony temat i utrwalenie jej poprzez system powtórek. Autor kursu mógł go modyfikować i rozszerzać w momencie, gdy nowa informacja zmieniała w sposób istotny zdobytą wcześniej wiedzę. Uczeń miał świadomość, „wiedział gdzie” poszukiwać nowych zasobów informacji. Działo się tak dzięki temu, iż nauczyciel prowadzący koło naukowe aktywizował podopiecznych do zdobywania wiedzy poprzez zróżnicowane zajęcia dydaktyczne.

Prowadzenie konwersacji z uczniami, w dodatkowo przygotowanym serwisie dyskusyjnym, umożliwiło wymianę doświadczeń oraz komunikację pomiędzy ucze-stnikami projektu. Otworzyło także drogę do wprowadzania tzw. lekcji odwróconej, polegającej na zaakcentowaniu samodzielnego przyswajania podstaw materiału edukacyjnego przez uczniów w domu i doskonaleniu umiejętności pod okiem nauczyciela w klasie. Przygotowane wcześniej materiały (teksty, ikonografia, nagrania, filmy, linki do stron internetowych) znajdowały swoje miejsce w bazie dostępnych dla ucznia plików. W ten sposób „odwrócone nauczanie”, czyli wykorzystanie nowych technologii w celu zapewnienia uczniom spersonalizowanej edukacji, dostosowanej do ich możliwości i zdolności oraz efektywniejszego gospodarowania czasem, pozwoliło korzystać uczniom z platformy w dogodnym dla nich momencie, nie tylko w szkole.

Nauczyciel mógł umieszczać moduły zadaniowe, które uczniowie

rozwiązywali w odpowiednim dla siebie czasie, a następnie otrzymywali informację zwrotną ze wskazówkami do dalszej pracy.

Rola ucznia i nauczyciela w procesie nabywania kompetencji poznawczych w projekcie „Uczeń online” wpisuje się w konstruktywistyczny model nauczania. Założenia koła naukowego wymagały od ucznia aktywności i umiejętności podejmowania działań, aby budować własną wiedzę i rozumienie otaczającego go świata.

Proces nauczania wg teorii konstruktywistycznej przebiega w pięciu fazach, które mają ściśle określoną kolejność:

Orientacja i rozpoznanie wiedzy

Wprowadzenie ucznia w zagadnienie i wywołanie jego zainteresowania i ciekawości, a w konsekwencji motywacji wewnętrznej do uczenia się możliwe było wówczas, gdy uczeń musiał zetknąć się z nowymi treściami, nie będącymi częścią

programu nauczania. Dawało to niemal nieograniczone możliwości nauczycielowi, który mógł w ten sposób dzielić się z uczniami własną pasją w poznawaniu określonych zagadnień. Przykładowo w realizacji zajęć koła humanistycznego można było poświęcić wiele czasu na edukację filmową, regionalną, wprowadzanie elementów wiedzy historycznej nie omawianej w szkole. W fazie pierwszej nauczyciel stawał się pobudzającym do działania partnerem ucznia.

Ujawnienie wstępnych idei

Uczeń, po zapoznaniu się z zagadnieniem proponowanym przez nauczyciela, dzielił się własną wiedzą, pomysłami i doświadczeniami. W zależności od tego, jaka jest znajomość danego tematu przez ucznia, nauczyciel planował dalszą z nim pracę. Mogło to być spotkanie z grupą rekonstrukcji historycznej, projekcja filmów, wywiad z poetą, wycieczka do muzeum, zwiedzenie wystawy. Na tym etapie formy aktywności uczniów były bardzo zróżnicowane, np. burza mózgów, wypełnianie kart pracy, panele dyskusyjne, gry dydaktyczne. Można rzec, że nauczyciel doprowadzał ucznia do konfliktu poznawczego.

Rekonstrukcja wiedzy

Na tym etapie uczeń włączał do wiedzy już posiadanej kolejne wiadomości i tworzył zupełnie nowe struktury wiedzy. Nauczyciel wprowadzał ucznia w odkrywczó doświadczenia za pomocą prostych eksperymentów, wyszukiwania infor-

macji w różnych mediach. Do tych działań można było wykorzystać stronę internetową z bazą danych na określone tematy, choćby zasoby NINATEKI, Wikipedii, Polskiego Słownika Biograficznego, Youtube, TED -Ed, itp.

Umiejętność zastosowania nowej wiedzy

Zastosowanie nowych informacji, umiejętności i stosowanie ich w różnych kontekstach przekładało się na konstruowanie własnych kursów na platformie. Na tym etapie uczeń rozwijał u siebie odpowiedzialność za własne uczenie się. Tworzył wytwór, który stawał się informacją o zasobie jego wiedzy, zainteresowaniach, umiejętnościach nie tylko z określonej dziedziny, ale też w radzeniu sobie z technologią komputerową. W tej fazie najważniejsze było, aby uczeń sam stosował nową, zdobytą wiedzę w rozwiązywaniu różnorodnych zadań.

Samodzielne zauważenie przez ucznia zmian

Ostatnim etapem pracy było podsumowanie dotychczasowej wiedzy ucznia i porównanie jej z poprzednią. Doskonałym sposobem dokonania tego były wakacyjne wyjazdy na obozy naukowe, gdzie młodzież z całej Polski mogła wymieniać doświadczenia. Taki model zajęć odznacza się wysoką efektywnością, ponieważ cele nauczyciela stają się celami ucznia, co w procesie dydaktycznym jest stanem najbardziej pożądanym.

Informacje o Autorce:

Małgorzata Smagiel-Occhipinti – ukończyła filologię polską na Uniwersytecie Warszawskim, doktorantka Wyższej Szkoły Nauk Społecznych w Warszawie, prowadzi ze studentami zajęcia z dydaktyki ogólnej, od 1999 r. związana z trzecim etapem edukacyjnym. Od 2010 roku opiekun koła naukowego o profilu humanistycznym w ramach projektu „Uczeń online”.



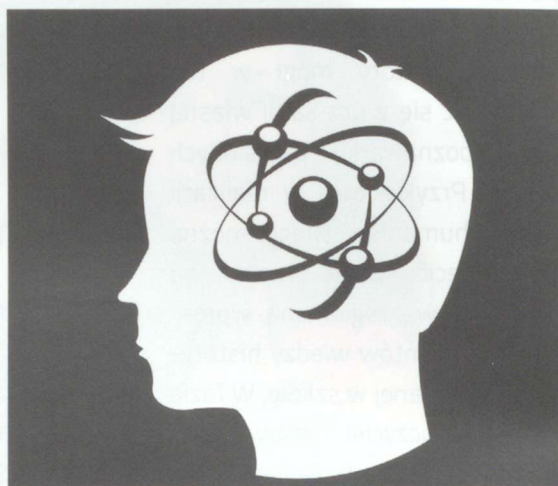
Informacje o projekcie „Uczeń online”:

Projekt „Uczeń online” to ogólnopolski projekt edukacyjny realizowany przez SuperMemo World sp. z o.o. Celem projektu jest rozwijanie umiejętności uczniów w zakresie kompetencji kluczowych, poprzez udział w dodatkowych zajęciach pozalekcyjnych w ramach tematycznych kół naukowych oraz korzystanie z zasobów internetowego serwisu edukacyjnego. W projekcie wzięło udział ponad 1800 uczennic i uczniów z 50 szkół w całej Polsce. Projekt „Uczeń online” jest współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



Atom i jabłko

Uczniowie i studenci kierunków przyrodniczych mają niejednokrotnie problemy ze zrozumieniem podstawowych zagadnień z chemii, które dotyczą rozmiarów atomów i liczności materii, pomimo nieograniczonego dostępu do wszystkich niemal podręczników.



Leszek Ruchomski

Dzieje się tak prawdopodobnie na skutek tylko matematycznego przedstawiania tych pojęć. Brak odpowiednich przykładów stanowi problem i z tego powodu stała Avogadro stanowi wielką liczbę, której niepodobna zrozumieć. Rozmiary atomów są tak małe, że „można je zaniedbać”, a skoro tak, to w jakim celu w ogóle o nich nauczać. Inaczej dzieje się, kiedy mamy do czynienia z molami atomów, a nie pojedynczymi atomami. Zdarzają się sytuacje, w których osoba niezaznajomiona z elementarnymi pojęciami chemicznymi rozwiązując zadania, ma nadzieję: „może coś z tego będzie dobrze”.

Niejednokrotnie można usłyszeć również opinię: „chemicy wprowadzili pojęcie mola, a chyba sami go nie rozumieją”. Z tego właśnie powodu powstał niniejszy artykuł, który stanowi dyskusję tych pojęć w formie zadań. Jego celem jest przybliżenie wielkości atomu i jego liczebności w molach. Zrozumienie tych pojęć jest kluczem i wprowadzeniem do świata współczesnej chemii. Ich znajomość jest fundamentem w dalszym kształceniu.

Łańcuszek z atomów wodoru

Promień atomu w stanie wolnym (niezwiązany) to odległość najbardziej oddalonego elektronu

od jądra atomu. Zgodnie z mechaniką kwantową, która zastąpiła ideę ściśle określonych orbit elektronowych w modelu Bohra, będące w ciągłym ruchu elektrony mogą przebywać w różnej odległości od jądra atomowego, dla określenia promienia atomu konieczne są więc pewne założenia, czyli podanie jego definicji tej wielkości. Innym założeniem, które należy wprowadzić, jest kulistość atomu. W przypadku atomów niepołączonych mocnym (np. kowalencyjnym) wiązaniem, dobrym przybliżeniem promienia atomowego jest *promień Van der Waalsa*, odpowiadający połowie najmniejszej odległości między słabo oddziaływującymi jednakowymi atomami. Poczynione założenie jest bardzo proste, wręcz klasyczne, i choć mechanika kwantowa wypracowała o wiele bardziej dokładne sposoby opisu tych pojęć, to na potrzeby zrozumienia pojęć podstawowych wystarczą wskazane uogólnienia, które stosowane są w chemii.

Najmniejszym i najlżejszym atomem w układzie okresowym jest wodor, a uściślając – prot. Prot to izotop wodoru składający się z jednego protonu stanowiącego jądro atomowe i jednego elektronu. Promień Van der Waalsa dla atomu wodoru wynosi 120 pm [1]. Wynika stąd, że średnica atomu wodoru jest równa $2 \cdot 120 \text{ pm} = 240 \text{ pm}$ (założenie kulistości atomu). Pikometr jest podwielokrotnością metra i stanowi 10^{-12} m . Jednocze-

śnie, jak doskonale wiemy, 1 mol indywidualów chemicznych wynosi $6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$.

Przeprowadzając eksperyment myślowy można się zastanowić: jaką długość będzie miał jeden mol atomów wodoru, podczas ustawienia jeden za drugim? Długość tego łańcuszka będzie iloczynem średnicy atomu wodoru i stałej Avogadro:

$$2,40 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{\text{mol}} = 1,445 \cdot 10^{14} \text{ m/mol}$$

Uzyskany wynik odnosi się do jednego mola atomów wodoru i stanowi dużą wartość liczbową. Przedstawiając w kilometrach otrzymamy: $1,445 \cdot 10^{14} \text{ m} = 1,445 \cdot 10^{11} \text{ km}$. Jest to nadal bardzo duża wartość. Jedyne, co można zrobić, to przedstawić wynik w postaci: $1,445 \cdot 10^{11} \text{ km} = 144,5 \text{ miliardów km}$.

Atom wodoru jest najmniejszym ze wszystkich w układzie okresowym pierwiastków. A jego 1 mol atomów ułożony obok siebie w łańcuszek ma długość 144,5 mld km. Do zobrazowania tej wielkości można posłużyć się innymi odległościami.

Odległość Ziemi od Słońca wynosi $149,6 \cdot 10^6 \text{ km}$. Można się zastanowić i obliczyć: o ile nasz łańcuszek jest dłuższy niż odległość Ziemi od Słońca.

$$\frac{1,445 \cdot 10^{11} \text{ km}}{149,6 \cdot 10^6 \text{ km}} = 965,91$$

Utworzony (hipotetyczny) łańcuszek z atomów wodorów byłby

blisko 966 razy dłuższy niż odległość Ziemi od Słońca. Kolejną odległością, do której można porównać długość otrzymanego łańcuszka, to rok świetlny – jednostka stosowana w astronomii. Rok świetlny stanowi odcinek długości (drogę), jaką przebędzie światło w próżni w czasie jednego roku kalendarzowego. Wielkość tej jednostki można odnaleźć w tablicach, albo wyliczyć znając prędkość światła w próżni. Rok świetlny jest równy $9,460 \cdot 10^{15}$ m, $[365 \text{ (dni)} \cdot 24 \text{ (godzin)} \cdot 60 \text{ (minut)} \cdot 60 \text{ (sekund)}] \cdot 3 \cdot 10^8$ m/s]. Kolejnym krokiem jest porównanie długości łańcuszka utworzonego z atomów wodoru z rokiem świetlnym:

$$\frac{1,445 \cdot 10^{14} \text{ m}}{9,460 \cdot 10^{15} \text{ m}} = 0,015$$

Jak widzimy, rok świetlny jest dłuższy od ścieżki ułożonej z protonów 65,5 razy, więc udało się znaleźć „coś dłuższego” niż otrzymany łańcuszek.

Masa

Liczba Avogadro jest bardzo duża, dzięki temu umożliwia posługiwanie się mikroskopowymi obiektami w skali makroskopowej. 1 mol atomów wodoru pozwala na otrzymanie bardzo długiego łańcuszka poprzez ułożenie atomów jeden za drugim, który jest niespełna 966 razy dłuższy niż odległość Ziemi od Słońca. Masa atomowa wodoru wynosi 1,008 u, natomiast 1 mol ma masę 1,008 grama. Otrzymany *naszyjnik* (w eksperymencie myślowym), o zaskakującej długości, ważyłby nieco ponad gram...

Odległość elektronu od jądra

Jak już wspomniano, omawiany izotop wodoru (prot) składa się z jednego protonu i jednego elektronu. Podtrzymując wcześniej poczynione założenie odnośnie do kulistości atomu i wprowadzając dodatkowe

założenie kulistości protonu można się zastanowić: *Jaka jest odległość elektronu od jądra atomowego?* Promień protonu wynosi 0,8775 fm [2]. Średnica protonu jest równa $0,8775 \text{ fm} \cdot 2 = 1,755 \text{ fm}$, przedstawiając tę wartość w metrach otrzymamy $1,755 \cdot 10^{-15}$ m. W dalszych obliczeniach będą stosowane wartości: $0,88 \cdot 10^{-15}$ m dla promienia oraz $1,76 \cdot 10^{-15}$ m dla średnicy protonu. Oczywiście średnica (czy promień) protonu w stanie wolnym oraz związanym (jądro atomowe) może się różnić, co więcej efekty kwantowo-mechaniczne zaburzają sferyczność tych elementów, ale do dalszych „zabaw” atomami poczynione uogólnienia są wystarczające.

Odległość elektronu od jądra (L):

L = promień atomu – promień jądra

$$L = 1,20 \cdot 10^{-10} \text{ m} - 0,88 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

$$L = 1,1999912 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Otrzymaną wartość można zaokrąglić do wartości $1,20 \cdot 10^{-10}$ m, co oznacza, że rozmiar jądra w porównaniu z rozmiarem atomu jest pomijalnie mały!

Powiększenie atomu

Rozmiary świata atomów są tak małe, że trudno sobie je wyobrazić. Z tego powodu kolejną propozycją jest „powiększenie” atomu wodoru. Pan Ambroży Kleks zwiększał rozmiary małych przedmiotów za pomocą powiększającej pompki, ale do naszych eksperymentów nie będzie ona potrzebna. Pytanie: *W jakiej odległości będzie znajdował się elektron od jądra atomu wodoru, jeśli proton będzie wielkości piłeczki do tenisa stołowego?* Piłeczka ma średnicę 40 mm, co oznacza, że promień jest długości 0,02 m.

$$\frac{0,88 \cdot 10^{-15} \text{ m promień protonu}}{2 \cdot 10^{-2} \text{ m promień piłeczki}} =$$

$$= \frac{1,20 \cdot 10^{-10} \text{ m odległość elektronu}}{x}$$

$$x = 2727,27 \text{ m}$$

Powiększenie jądra atomu do rozmiarów piłeczki do ping-ponga będzie powodowało zwiększenie odległości elektronu. Elektron będzie się znajdował 2727,27 m, czyli nieco ponad 2,7 km od jądra.

Można się zastanowić: *Jaki promień będzie miał proton, jeśli elektron znajduje się 1,00 m od jądra?*

$$\frac{0,88 \cdot 10^{-15} \text{ m promień protonu}}{y} =$$

$$= \frac{1,20 \cdot 10^{-10} \text{ m odległość elektronu}}{1,00 \text{ m odległość elektronu}}$$

$$y = 7,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Przy zwiększaniu odległości elektronu do 1 metra promień jądra nadal pozostaje mały i wynosi 7,33 μm.

Objętość

W Tabeli 1 zestawiono obliczoną objętość dla jądra atomu, całego atomu wodoru i „powiększonych” atomów. W obliczeniach zastosowano wzór na objętość sfery $V = (4/3)\pi R^3$, gdzie R stanowi promień, a za π podstawiono 3,14. Jak wynika z przedstawionych danych, rzeczywiste rozmiary atomów są rzędu 10^{-10} m, natomiast rzeczywiste rozmiary jądra atomowego – rzędu 10^{-15} m, co jest często podkreślane podczas omawiania budowy atomu w podręcznikach chemicznych.

Tabela 1. Objętość rzeczywistego i „powiększonego” atomów

Rodzaj obiektu	Promień [m]	Objętość [m ³]
Rzeczywiste jądro	$0,88 \cdot 10^{-15}$	$2,85 \cdot 10^{-45}$
Rzeczywisty atom	$1,20 \cdot 10^{-10}$	$7,23 \cdot 10^{-30}$
„Powiększony” atom	1,00	4,19
„Powiększony” atom	2727,27	$8,49 \cdot 10^{10}$

Ile waży powietrze?

Kolejnym doświadczeniem niech będzie wyznaczenie masy

powietrza zawartego w pustym pokoju, które jest prostopadłościannem, o wymiarach: 4 m długości, 3 m szerokości i 2,5 m wysokości. Dla dalszych rozważań przyjmujemy, że powietrze jest suche (pozbawione pary wodnej) i składa się z:

- 78% molowych azotu,
- 21% molowych tlenu,
- 1% molowy stanowią inne gazy, a dla dalszych obliczeń będzie to argon.

Powietrze ma temperaturę 25°C, czyli 298 K i znajduje się pod ciśnieniem 1013,25 hPa. Ponadto powietrze spełnia założenia gazu doskonałego, czyli można zastosować równanie Clapeyrona.

Objętość prostopadłościannu

$$4 \text{ m} \cdot 3 \text{ m} \cdot 2,5 \text{ m} = 30,0 \text{ m}^3$$

Do obliczenia liczby moli powietrza zawartego w pokoju należy skorzystać z równania Clapeyrona:

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 30,0 \text{ m}^3}{8,314 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3)/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 298 \text{ K}}$$

$$n = 1226,91 \text{ moli powietrza}$$

W celu przeliczenia liczby moli powietrza zawartego w pokoju na masę należy wyznaczyć średnią masę molową powietrza. Średnia

masa molowa stanowi sumę iloczynów ułamka molowego (podzielonego przez 100 procentu molowego) i masy molowej danego składnika. Założenie doskonałości gazu powoduje, że współczynniki aktywności składników w fazie gazowej wynoszą 1.

$$M_{\text{powietrza}} = y_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} + y_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + y_{\text{Ar}} \cdot M_{\text{Ar}}$$

$$M_{\text{powietrza}} = 0,78 \cdot 28,0 \text{ g/mol} + 0,21 \cdot 32,0 \text{ g/mol} + 0,01 \cdot 39,9 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{powietrza}} = 28,96 \text{ g/mol}$$

Mając już wszystkie dane można obliczyć masę powietrza zawartego w pokoju.

$$m_{\text{powietrza}} = n_{\text{powietrza}} \cdot M_{\text{powietrza}}$$

$$m_{\text{powietrza}} = 1226,96 \text{ mol} \cdot 28,96 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{powietrza}} = 35532,76 \text{ g}$$

Masa powietrza zawartego w pokoju wynosi 35532,76 g = 35,53276 kg, co stanowi 1226,96 moli powietrza.

Do podobnego wyniku można dojść poprzez odszukanie gęstości powietrza w tablicach. Gęstość suchego powietrza w temperaturze 25°C wynosi 1,185 kg/m³ [1].

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

$$m = d \cdot V$$

$$m = 1,185 \text{ kg/m}^3 \cdot 30,0 \text{ m}^3$$

$$m = 35,55 \text{ kg powietrza}$$

Wnioski

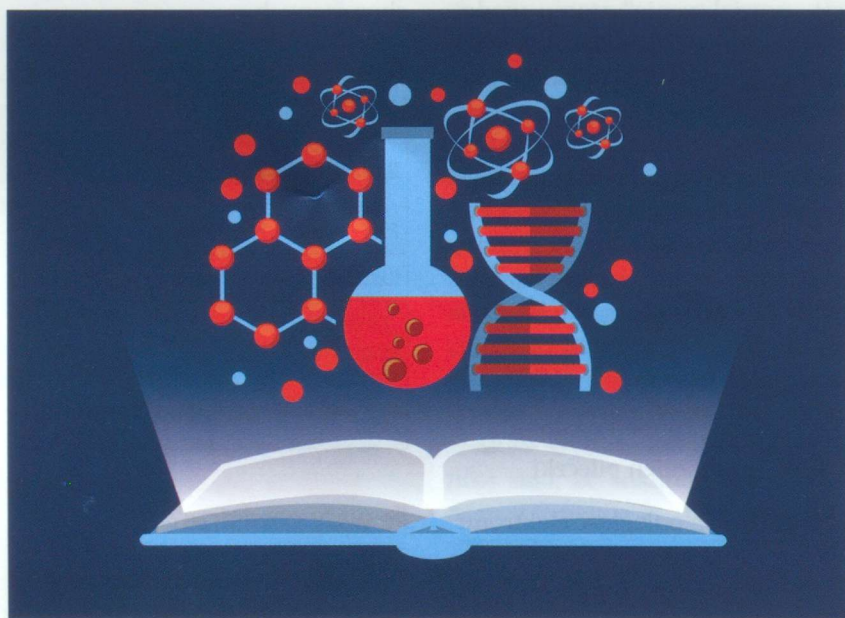
Przedstawione zadania są bardzo proste, a ich rozwiązanie nie nastęrcza większych trudności. W sposób bardzo obrazowy przedstawiają pojęcia zawarte w podręcznikach chemicznych. Wielkości jednego atomu oraz jednego mola mogą nastęrczać trudności w rozumieniu, dlatego często jawią się jako pojęcia i liczby abstrakcyjne ze względu na brak możliwości ich „zobaczenia”. Kilogram jabłek to średnio 5 lub 6 sztuk i nikogo nie dziwi ta wielkość i jednostka, ponieważ jesteśmy ją w stanie „zobaczyć”. Z tego powodu wspomniany kilogram nie jest abstrakcyjny. Liczba Avogadro stanowi pomost pomiędzy światem mikroskopowym i makroskopowym, a z powodu bardzo małych mas i rozmiarów atomów (związków chemicznych) jest ona tak duża. To właśnie ta liczba pozwala chemikom posługiwać się tak małymi obiektami, jakimi są atomy, cząstki subatomowe i związki chemiczne. Należy pamiętać, że *znienawidzona jednostka* przez uczniów (mol) jest jednostką układu SI, co więcej jest to jednostka podstawowa, która określa liczbę materii.

Oczywiście przedstawione „zabawy” nie wyczerpują wszystkich możliwości przybliżenia zagadnień i *wielkości abstrakcyjnych*. Przeanalizowanie z uczniami przedstawionych zadań może posłużyć do urozmaicenia lekcji, celem pogłębienia zrozumienia problemu poprzez skonstruowanie *naszyjnika* złożonego z atomów wodoru lub „powiększenie” atomów. Również zachęcam nauczycieli do tworzenia własnych eksperymentów myślowych.

inż. Leszek Ruchowski
leszekruchowski@gmail.com

Literatura:

- [1] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, Adamantan, 2008
- [2] Mohr P.J., Taylor B.N., Newell D.B., *The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2011



Przykładowy arkusz maturalny

– wybór zadań

Maj jest miesiącem bardzo trudnym i wymagającym od maturzystów pełnej mobilizacji sił. Jest to czas oceny pracy, którą włożyli w czasie nauki w gimnazjum i szkole ponadgimnazjalnej. W tym czasie uczniowie klas I i II szkół ponadgimnazjalnych podejmują decyzje dotyczące wyboru przedmiotów, które będą zdawać na maturze.

Jadwiga Stachowicz, Urszula Głaszcz, Jadwiga Berecka

Propozycja zadań maturalnych z chemii została przygotowana z myślą o uczniach, którzy przystąpią do egzaminu maturalnego w nowej formule. Przygotowany przykładowy arkusz maturalny zawiera zadania zróżnicowane pod względem poziomu trudności. Każde zadanie ma podaną maksymalną liczbę punktów (od 1 do 4), możliwych do uzyskania. Zadania o większym stopniu trudności obejmujące zagadnienia wykraczające poza treści programu nauczania chemii w szkole ponadgimnazjalnej zostały opatrzone informacją wstępną, która pomoże uczniowi rozwiązać postawiony w zadaniu problem. Zaproponowane zadania są także zróżnicowane pod względem udzielania odpowiedzi.

W prezentowanym arkuszu dominują zadania otwarte, które wymagają analitycznego myślenia, projektowania doświadczeń i analizy wyników przedstawionych na wykresach. Pragniemy również, aby część zadań sprawdzała umiejętności złożone, m.in. umiejętność: rozumowania, argumentowania, wnioskowania czy też umiejętność wykorzystania narzędzi matematycznych do opisu i analizy procesów chemicznych. Wszystkie zadania rachunkowe uczeń powinien wykonać przy użyciu prostego kalkulatora i tablic maturalnych zgodnych ze standardami CKE.

Mamy nadzieję, że zaproponowany wybór zadań maturalnych będzie dobrym materiałem do sprawdzenia wiedzy uczniów przygotowujących się do egzaminu maturalnego z chemii zdawanego na poziomie rozszerzonym.

Zadanie 1. (1 pkt)

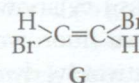
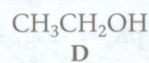
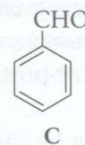
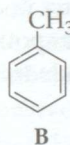
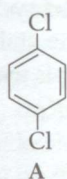
Atom pewnego pierwiastka X ma w stanie podstawowym na powłoce walencyjnej 6 elektronów (dwa elektrony niesparowane oraz 4 sparowane), które biorą udział w tworzeniu wiązań. Wartość głównej liczby kwantowej elektronów walencyjnych atomu centralnego wynosi 3. Pierwiastek ten tworzy dwa dwuprotono-

wy kwasy tlenowe, w których orbitalom walencyjnym atomu centralnego przypisana jest hybrydyzacja sp^3 .

Napisz wzór elektronowy (Lewisa) tego kwasu, w którym pierwiastek X występuje na najwyższym stopniu utlenienia.

Zadanie 2. (2 pkt)

Z podanego niżej zbioru cząsteczek wybierz:



- Cząsteczki, których moment dipolowy jest równy 0.
- Według teorii Lewisa kwasem jest akceptor pary elektronowej, a zasadą donor pary elektronowej. Wskaż po jednym przykładzie cząsteczki będącej kwasem i zasadą według teorii Lewisa.

Zadanie 3. (1 pkt)

Związek $X_3Y_bO_z$ jest solą pewnego kwasu tlenowego. Sól ta dzięki swoim właściwościom znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym. Stosunek liczby kationów do anionów w sieci krystalicznej tej soli wynosi 4:1. Kationy X mają konfigurację elektronową atomu neonu. Liczba atomowa pierwiastka Y jest równa liczbie neutronów w jądrze atomowym nuklidu ^{29}Si . Liczba atomów tlenu w tej soli jest równa liczbie atomowej azotu. Stosunek współczynników a:b we wzorze wynosi 2:1. Na podstawie podanych informacji ustal wzór sumaryczny tej soli.

Wzór soli:

Zadanie 4. (2 pkt)

Pierwiastek Z tworzy dwa tlenki.

Tlenek I jest bezbarwnym, palnym i trującym gazem, nieco lżejszym od powietrza. Słabo rozpuszcza

się w wodzie i z nią nie reaguje. Jego gęstość w warunkach normalnych wynosi $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

Tlenek II jest bezbarwnym, niepalnym gazem. Jego cząsteczka ma masę $7,3 \cdot 10^{-23} \text{ g}$. Napisz wzory powyższych tlenków.

Zadanie 5. (2 pkt)

Wykorzystując wybrane pierwiastki z I, II i IV okresu układu okresowego (H, Li, Be, B, C, N, F, K, Ca, Br) napisz wzór przykładowego związku dwuskładnikowego, spełniającego poniższe warunki:

- Wzór związku o największym udziale wiązania jonowego.
- Wzór wodorku, w którym występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane.
- Wzór wodorku jonowego.
- Wzór związku jonowego, w którym promień kationu jest większy od promienia anionu.
- Wzór związku, którego cząsteczka ma kształt liniowy.

Zadanie 6. (1 pkt)

Słabe kwasy i zasady nie ulegają całkowicie reakcji dysocjacji elektrolitycznej w roztworach wodnych. Moc elektrolitów można określić na podstawie stałej dysocjacji K . Często można również spotkać zapis wartości stałej dysocjacji w postaci wykładniczej pK_a :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

pK_a kwasu cyjanowodorowego HCN wynosi 9,21, a pK_a kwasu fluorowodorowego wynosi 3,17. Oceń, który z roztworów dwóch soli: NH_4CN i NH_4F o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ma wyższe pH?

Zadanie 7. (2 pkt)

Azotan(V) ołowiu(II) jest solą dobrze rozpuszczalną w wodzie. Rozpuszczalność tej soli w temperaturze 60°C wynosi $91,4 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$. Wraz ze spadkiem temperatury rozpuszczalność tej soli maleje. Oblicz rozpuszczalność $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w temperaturze 20°C , jeśli podczas oziębienia 20 g nasyconego roztworu z temperatury 60°C do 20°C wykryształizowało $3,73 \text{ g}$ tej soli.

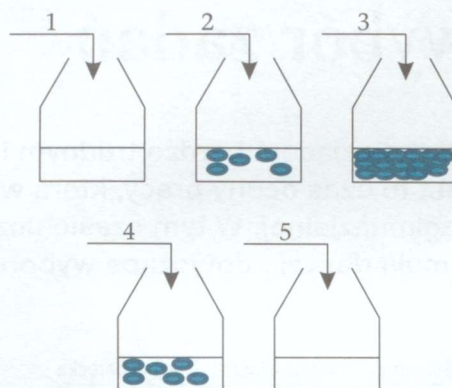
Zadanie 8. (3 pkt)

Do kolejnych kolbek zawierających 200 cm^3 roztworu ZnCl_2 o stężeniu $0,2 \text{ mol/dm}^3$ dodawano coraz większe porcje roztworu NaOH o stężeniu $0,4 \text{ mol/dm}^3$. Zaobserwowano wytrącenie się, a następnie rozтворzenie osadu. W zlewce 2 i 4 masy osadu były równe.

a) W każdym zdaniu w nawiasie wybierz i podkreśl właściwą informację tak, aby otrzymać zdanie prawdziwe.

Do zlewki 2 dodano ($100 \text{ ml}/200 \text{ ml}$) roztworu NaOH. W zlewce 2 reagenty były zmieszane w stosunku (stechiometrycznym / niestechiometrycznym). Liczba moli wodorotlenku cynku w zlewce 3 wynosi:

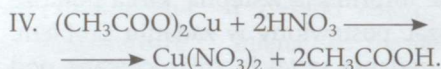
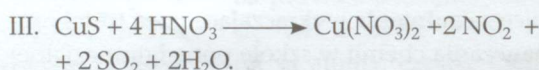
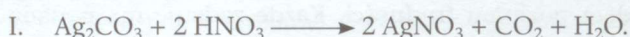
($0,02 \text{ mol}/0,04 \text{ mol}/0,08 \text{ mol}$). Do zlewki 5 dodano ($200 \text{ ml}/400 \text{ ml}$) NaOH. W zlewce 5 pH roztworu wynosi (powyżej 7/ równo 7/ powyżej 7).



b) Podaj zapis reakcji (w formie jonowej skróconej) zachodzących w zlewkach 2 i 5.

Zadanie 9. (2 pkt)

Poniżej przedstawiono cztery równania reakcji ilustrujące właściwości kwasu azotowego(V):



Oceń prawdziwość zdań, które dotyczą właściwości kwasu azotowego(V) i opisują objawy reakcji.

Informacja	P/F
1. W jednej reakcji następuje rozтворzenie osadu	
2. Tylko w jednej reakcji powstają gazowe tlenki o właściwościach kwasowych	
3. We wszystkich reakcjach następuje zmiana stopnia utlenienia pierwiastków	
4. W dwóch reakcjach powstają barwne roztwory	
5. Jony azotanowe(V) ulegają redukcji w reakcji II	
6. Wypieranie kwasu słabszego przez kwas mocniejszy nastąpiło w reakcji III	
7. Utleniające właściwości kwasu azotowego(V) opisują równania reakcji II i III	

Zadanie 10. (2 pkt)

Hydraty są to sole zawierające w sieci krystalicznej cząsteczki wody. Niektóre sole, w zależności od warunków krystalizacji, mogą tworzyć kilka hydratów o różnej stechiometrii. 100 g uwodnionego chromianu(VI) sodu ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) rozpuszczono w wodzie uzyskując 1 dm^3 roztworu. Sporządzony roztwór zawierał $0,585$ mola jonów sodowych. Podaj nazwę systematyczną soli użytej do przygotowania tego roztworu.

Zadanie 11. (4 pkt)

Melchior jest stopem miedzi z niklem, cynkiem i żelazem, charakteryzującym się odpornością na korozję i nadającym się do obróbki plastycznej. Jego polska nazwa pochodzi od nazwy francuskiej maillechort, utworzonej od nazwisk XIX-wiecznych wynalazców stopu – Maillota i Choriera.

Na podstawie: Encyklopedia.pwn.pl [on-line]. PWN Warszawa [dostęp 2011-10-23].

W celu ilościowego określenia składu „Melchiora” z rozdrobnionego stopu pobrano 2 próbki o masie 5 gramów każda. W wyniku rozтворzenia próbki 1 w kwasie chlorowodorowym otrzymano 605 cm³ wodoru odmierzonego w warunkach normalnych. Natomiast na próbkę 2 podziałano roztworem KOH o stężeniu 2 mol/dm³ zużywając 10 cm³ tego roztworu. Napisz równania reakcji zachodzących w obu doświadczeniach. Oblicz skład procentowy melchioru jeśli wiadomo, że zawartość procentowa niklu w tym stopie wynosi 16,8%.

Zadanie 12. (1 pkt)

Rozpuszczalność Ca(OH)₂ w temperaturze 20°C wynosi 0,16 g/100 g H₂O. Do trzech zlewek zawierających 100 g wody wprowadzono: do pierwszej 2 g tlenku wapnia, do drugiej 2 g wodorotlenku sodu, a do trzeciej 2 g wodorotlenku potasu. Oceń poprawność stwierdzeń poszczególnych uczniów wpisując *tak*, jeśli teza jest prawdziwa lub *nie*, jeśli jest fałszywa.

Uczeń 1: We wszystkich zlewkach otrzymano roztwory o takim samym stężeniu procentowym.

Uczeń 2: Stężenie procentowe roztworu otrzymanego w pierwszej zlewce jest równe 1,96 %

Uczeń 3: Roztwory o jednakowym stężeniu procentowym otrzymano w zlewce 2 i 3.

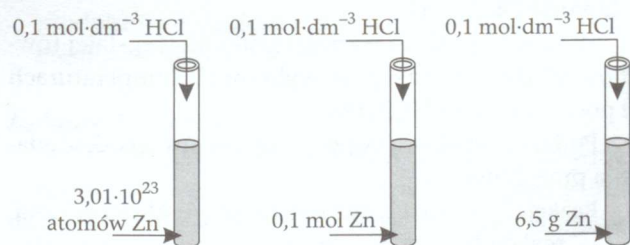
Uczeń 1:

Uczeń 2:

Uczeń 3:

Zadanie 13. (1 pkt)

Wykonano następujące doświadczenie.



Największą objętość wodoru otrzymano w doświadczeniu

Zadanie 14. (1 pkt)

W celu porównania aktywności srebra i miedzi dwóch uczniów zanurzyło blaszkę srebrną do roztworu siarczanu(VI) miedzi(II). Zaobserwowali, że na płytce osadziła się niewielka ilość miedzi. Uczniowie wysunęli następujące wnioski:

Uczeń I – Srebro jest silniejszym reduktorem niż miedź

Uczeń II – Blaszka srebrna była zanieczyszczona metalem o potencjale niższym niż potencjał miedzi

Właściwy wniosek sformułował uczeń

Zadanie 15. (3 pkt)

Do dwóch zlewek zawierających 190,6 g wody dodano po 9,4 g dwóch tlenków: do pierwszej Na₂O, a do drugiej K₂O. Otrzymano roztwory o różnych stężeniach.

a) Oblicz stężenia procentowe każdego z roztworów.

b) Oblicz, ile gramów wody należy dodać do roztworu o wyższym stężeniu, aby stężenia w obu zlewkach były równe.

Zadanie 16. (1 pkt)

Przez płuczkę z roztworem zawierającym 8 gramów wodorotlenku sodu przepuszczono 4,48 dm³ tlenku węgla(IV) odmierzonego w warunkach normalnych, przy czym cała ilość gazu została pochłonięta. Napisz równanie reakcji, która zaszła w tym roztworze oraz podaj nazwę systematyczną powstałej soli.

Zadanie 17. (4 pkt)

Do trzech zlewek zawierających po 100 cm³ wody wprowadzono substancje wymienione poniżej:

a) do pierwszej – 2,24 dm³ odmierzonego w warunkach normalnych NO₂

b) do drugiej – 0,1 mola HCl i 4 gramy NaOH

c) do trzeciej – 0,1 mola amoniaku i 3,65 grama chlorowodoru

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń ustal jakie będzie pH (> 7, = 7, < 7) roztworów otrzymanych w poszczególnych zlewkach. Napisz równania reakcji, które decydują o odczynie w poszczególnych zlewkach.

pH roztworu I jest

pH roztworu II jest

pH roztworu III jest

Równanie reakcji potwierdzające odczyn w roztworze w zlewce I

Równanie reakcji potwierdzające odczyn w roztworze w zlewce II

Równanie reakcji potwierdzające odczyn w roztworze w zlewce III

Zadanie 18. (1 pkt)

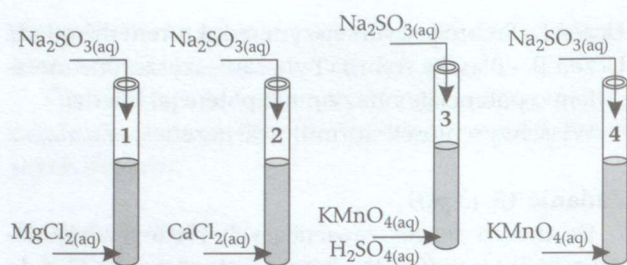
Do kolbki zawierającej roztwór KI, KCl i KBr o identycznych stężeniach wkraplało powoli roztwór azotan(V) srebra. Podaj nazwę soli, która wytrąciła się z roztworu jako pierwsza.

$$K_{soAgBr} = 2,35 \cdot 10^{-13}, K_{soAgCl} = 1,77 \cdot 10^{-10},$$

$$K_{soAgI} = 8,31 \cdot 10^{-17}. \text{ Nazwa soli: }$$

Zadanie 19. (3 pkt)

Przeprowadzono doświadczenia zilustrowane rysunkami.



W dwóch probówkach zaobserwowano wytrącenie osadów. Otrzymane osady odsączono i wysuszono, a następnie podziało na nie stężonym roztworem kwasu chlorowodorowego. W obu przypadkach zaobserwowano rozтворzenie osadów, połączone z wydzielaniem gazów. W jednej probówce wydzielił się bezbarwny gaz o duszącym zapachu, a w drugiej, gaz o barwie żółto-zielonej.

- Wskaż numery probówek, w których wytrącił się osad:
- Napisz równania reakcji, których przebieg opisano powyżej.

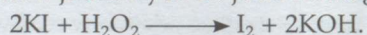
Zadanie 20. (3 pkt)

Próbkę węglanu potasu, zanieczyszczoną inną solą potasu, o masie 200 g rozpuszczono w wodzie. Do roztworu dodano nadmiar chlorku baru. Wytrącony osad odsączono, osuszono i podziało na niego nadmiarem kwasu solnego. Osad rozтворzył się tylko częściowo. Objętość wydzielonego gazu w przeliczeniu na warunki normalne wynosiła 28 dm³.

- Oblicz zawartość węglanu potasu (w procentach masowych) w próbce, wynik podaj z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.
- Która z niżej wymienionych soli mogła wchodzić w skład próbki oprócz węglanu potasu: KNO₃, K₂S, KCl, K₂SO₄

Zadanie 21. (1 pkt)

Nadtlenek wodoru może być użyty do utlenienia jonów jodkowych do jodu według reakcji:

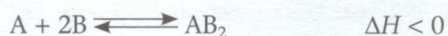


$$E_{H_2O_2/OH^-}^0 = +0,88 \text{ V}; E_{I_2/I^-}^0 = +0,54 \text{ V}; E_{Br_2/Br^-}^0 = +1,07 \text{ V}$$

Uczeń postawił następującą hipotezę: **ponieważ brom należy do tej samej grupy co jod, w wyniku reakcji KBr z nadtlenkiem wodoru powstanie wolny brom.** Czy postawiona hipoteza jest prawdziwa? Odpowiedź uzasadnij

Zadanie 22. (1 pkt)

Przedstawiona poniżej reakcja jest reakcją odwracalną przebiegającą w roztworze wodnym. W określonych warunkach prowadzenia reakcji można otrzymać produkt AB₂ z wydajnością 60%.



Aby zwiększyć wydajność tej reakcji należy:

- zastosować mieszanie środowiska reakcji

- zwiększyć stężenie substratu A
- zwiększyć stężenie substratu B
- zwiększyć dwukrotnie objętość roztworu
- usuwać z układu produkt AB₂
- zmniejszyć stężenia substratów
- obniżyć temperaturę układu
- zwiększyć dwukrotnie ciśnienie
- podwyższyć temperaturę układu o min. 10 K
- dodać katalizatora

Wybierz prawidłową odpowiedź:

- należy zastosować pkt. 2, 3, 7, 10
- należy zastosować pkt. 2, 3, 5, 8
- należy zastosować pkt. 2, 3, 5, 7
- należy zastosować pkt. 1, 2, 3, 5, 8

Informacja do zadań 23

Najbardziej znanym związkiem żelaza(VI) jest oksoanion (FeO₄²⁻), otrzymywany przez utlenianie chlorem zawiesin Fe₂O₃·nH₂O w stężonym roztworze NaOH lub przez stapianie proszku Fe z KNO₃. Czerwonopurpurowy jon jest paramagnetyczny, zawiera bowiem dwa niesparowane elektrony. Jon FeO₄²⁻ jest stosunkowo trwały w roztworze zasadowym, rozkłada się jednak w roztworze obojętnym i kwaśnym, zgodnie z równaniem:



F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus: *Chemia nieorganiczna*, PWN Warszawa 1995

Zadanie 23. (1 pkt)

Na podstawie powyższej informacji uzupełnij luki w poniższym tekście, wpisując odpowiednie wyrażenia lub jony z podanego niżej zbioru: *kwasowym, zasadowym, utlenieniu, redukcji, H⁺, OH⁻*.

Oksoanion jest jodem trwałym w środowisku dodatek jonów powoduje rozkład tego jonu. Jon FeO₄²⁻ w środowisku ulega, następuje wówczas zmiana barwy roztworu z czerwonego na żółty.

Zadanie 24. (2 pkt)

W tabeli 1 podano wartości ciśnieniowej stałej równowagi dwóch reakcji w wybranych temperaturach i pod ciśnieniem 1013 hPa.

Podkreśl właściwą odpowiedź, tak aby uzyskać zdania prawdziwe.

Reakcja I jest reakcją **egzotermiczną/endotermiczną**.

W reakcji II wraz ze wzrostem temperatury wydajność **wzrasta/maleje**.

Aby zwiększyć wydajność reakcji I, należy **zwiększyć/zmniejszyć** ciśnienie w układzie.

Aby zwiększyć wydajność reakcji II, należy **zwiększyć/zmniejszyć** objętość układu.

Zadanie 25. (2 pkt)

W zamkniętym reaktorze o pojemności 1 dm³ przeprowadzono reakcję rozkładu tlenku siarki(VI) opisa-

Tabela 1

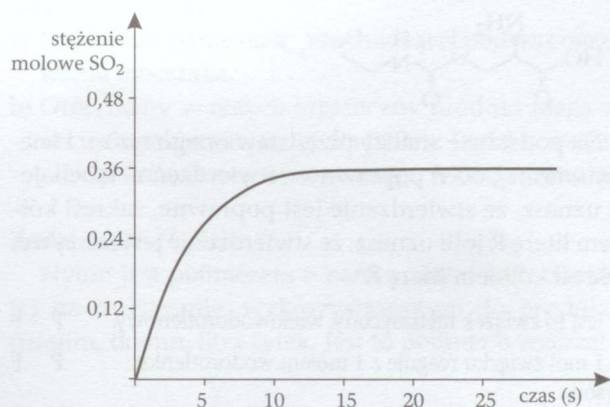
Reakcja	Równanie reakcji	Wartość stałej równowagi w temperaturze			
		298 K	400 K	600 K	800 K
I	$\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$	$2,50 \cdot 10^4$	1,92	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-7}$
II	$2\text{CH}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$	$3,27 \cdot 10^{-55}$	$2,72 \cdot 10^{-38}$	$1,92 \cdot 10^{-21}$	$7,81 \cdot 10^{-13}$

Na podstawie: W. Mizerski: *Tablice chemiczne*, Warszawa 1997

ną równaniem:



Stężeniowa stała równowagi w temperaturze prowadzenia reakcji wynosi $3 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$. Na wykresie przedstawiono zmiany stężenia jednego z produktów reakcji w czasie jej prowadzenia.



Oblicz, ile moli tlenu siarki(VI) użyto do reakcji.

Zadanie 26. (3 pkt)

Na 2,9 g pewnego alkanu X o rozgałęzionym łańcuchu podziałano bromem w obecności światła. Otrzymano dwie monobromopochodne. Łączna masa produktów wynosiła 10,9 g.

- Oblicz masę cząsteczkową alkanu X i podaj jego wzór sumaryczny.
- Podaj nazwy systematyczne alkanu X oraz dwóch produktów organicznych reakcji tego alkanu z bromem przy udziale światła.

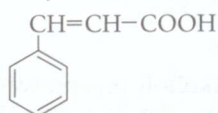
Zadanie 27. (1 pkt)

Alanina w roztworze o $\text{pH} = 6,1$ występuje głównie w postaci jonu obojnaczego, jest więc w teorii Brönsteda-Lowry'ego substancją o właściwościach amfiprotycznych.

Napisz równania reakcji potwierdzające te właściwości.

Zadanie 28. (2 pkt)

Kwas cynamonowy o wzorze:



jest stosowany w kosmetyce i medycynie jako środek przeciwbakteryjny.

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

Cząsteczka kwasu zawiera/nie zawiera atomy węgla w stanie hybrydyzacji sp^3 . Roztwory kwasu skrecają/nie skrecają płaszczyznę światła spolaryzowanego. Produkt addycji bromu zawiera 1/2 asymetryczne atomy węgla. Produkt reakcji addycji bromu do kwasu cynamonowego zawiera więcej/mniej asymetrycznych atomów węgla niż produkt addycji bromowodoru. Cząsteczka kwasu cynamonowego może/nie może występować w postaci izomerów geometrycznych.

Informacja do zadania 29

Trisacharydy są to cukry należące do oligosacharydów powstałych na skutek połączenia trzech cząsteczek monosacharydów wiązaniem glikozydowym. Występują przede wszystkim w roślinach wyższych. Trisacharydem występującym w dużych ilościach w burakach cukrowych jest rafinoza. W skład jej cząsteczki wchodzi następujące cukry proste: glukoza, fruktoza i galaktoza. Typowym składnikiem miodów spadziowych jest cukier modrzewiowy (melecytoza). Cukier ten jest syntezowany z cukrów prostych (glukozy, fruktozy) pod wpływem enzymów trawiennych w układzie pokarmowym mszyc i miodówek, a następnie wydzielany jako spadź. Innym przykładem jest panoza (trisacharyd zbudowany z 3 reszt glukozy), która jest syntetyzowana przez *Aspergillus niger* z maltozy, a także izolowana jako produkt częściowej hydrolizy amylopektyny

Na podstawie: J. Wiśniewski, J. Madaj, *Podstawy chemii cukrów*, Agra-Enviro Lab., Poznań-Gdańsk 1997.

Zadanie 29. (3 pkt)

W kolbach A, B, C znajdują się roztwory trzech trisacharydów: panozy, melecytozy i rafinozy. Aby ustalić, w której kolbie znajdują się poszczególne produkty przeprowadzono doświadczenia. W pierwszym etapie przeprowadzono hydrolizę kwasową badanych cukrów. Następnie do trzech kolb dodano wodę bromową i wodorowęglan sodu. Każdy z roztworów odbarwił wodę bromową. Mieszanina poreakcyjna w kolbach A i C zawierała jeden wielohydroksykwas, a mieszanina w kolbie B dwa izomeryczne wielohydroksykwas. Następnie mieszaniny poreakcyjne otrzymane w I eta-

pie poddano próbie Tollensa. Pozytywny wynik tej próby zaobserwowano w kolbach A i B.

Przeprowadź analizę doświadczenia i określ, w których kolbkach znajdują się roztwory poszczególnych cukrów. Opisz tok rozumowania.

Informacja do zadań 30–31

Dwie izomeryczne difluorowcopochodne alkanów o wzorze sumarycznym $C_4H_8Cl_2$ w reakcji z pyłem cynkowym tworzą związki A i B. Związek A reaguje z chlorem w obecności światła, ale nie odbarwia wody bromowej ani roztworu $KMnO_4$. Związek B reaguje z roztworem $KMnO_4$ i wody bromowej.

Zadanie 30. (3 pkt)

W wyniku reakcji związku B z roztworem $KMnO_4$ w środowisku obojętnym powstaje butan-2,3-diol, a roztwór poreakcyjny ma $pH > 7$. Napisz w formie jonowej z uwzględnieniem oddawanych i pobieranych elektronów (zapis jonowo-elektronowy) równania reakcji utleniania i redukcji oraz sumaryczne równanie zachodzącej reakcji.

Zadanie 31. (1 pkt)

Napisz równanie reakcji związku A z chlorem w obecności światła oraz podaj nazwę systematyczną otrzymanego organicznego produktu reakcji.

Zadanie 32. (4 pkt)

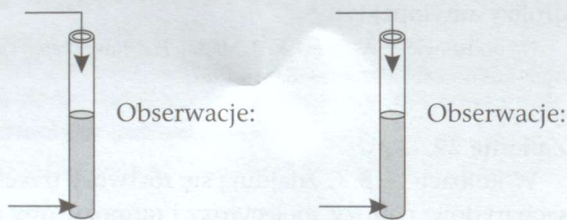
Metanian benzylu jest estrem o zapachu jaśminu.

- Napisz reakcję hydrolizy kwasowej tego estru
- Jakie reakcje należy wykonać, aby zidentyfikować produkty hydrolizy tego estru. Opisz doświadczenia, które należy wykonać. Odczynniki wyberz z podanych poniżej

kwaz azotowy(V) stężony, chlorek żelaza(III), kwas siarkowy(VI), siarczan(VI) miedzi(II), wodorotlenek sodu, kwas chlorowodorowy

Doświadczenie 1

Doświadczenie 2



- Napisz równania reakcji zachodzących w zaproponowanych doświadczeniach

Zadanie 33. (1 pkt)

W celu udowodnienia, że fruktoza zawiera grupy hydroksylowe przy sąsiednich atomach węgla, należy do wodnego roztworu fruktozy dodać:

- Amoniakalny roztwór tlenku srebra
- Roztwór chlorku żelaza(III)

- Zawiesinę wodorotlenku miedzi(II)
- Wykonać wszystkie powyższe próby

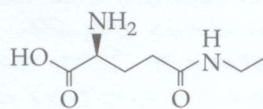
Zadanie 34. (1 pkt)

Wybierz związek, którego cząsteczki zawierają chiralny atom węgla:

- propan-1-ol
- 1,2-dibromoetan
- 2-chloropropan
- Kwas 2-aminobutanowy

Zadanie 35. (2 pkt)

Zielona herbata ma działanie uspakajające, zmniejszające stres i niepokój. Zawiera ona m.in. związek o nazwie **teanina**. Jej wzór przedstawiono poniżej:



Na podstawie analizy przedstawionego wzoru i wiedzy własnej, oceń poprawność stwierdzeń w tabeli. Jeśli uznasz, że stwierdzenie jest poprawne, zakreśl kółkiem literę P, jeśli uznasz, że stwierdzenie jest fałszywe, zakreśl kółkiem literę F.

- | | | |
|---|---|---|
| 1. Jest to związek nienasycony, wielowodorotlenowy. | P | F |
| 2. 1 mol związku reaguje z 1 molem wodorotlenku sodu. | P | F |
| 3. Związek jest pochodną węglowodoru nasyconego o nazwie oktan. | P | F |
| 4. Teanina może ulegać reakcji estryfikacji z alkoholem etylowym. | P | F |
| 5. Związek posiada grupę karbonylową. | P | F |
| 6. Reaguje z wodorotlenkiem miedzi(II) na zimno | P | F |

Zadanie 36. (2 pkt)

Woski występują zarówno w świecie roślin, jak i zwierząt. Pod względem chemicznym są to estry wyższych monohydroksylowych alkoholi oraz wyższych kwasów tłuszczowych. Przykładem wosku jest olbrot, którego nazwa systematyczna to palmitynian cetylu.

Grupa węglowodorowa pochodząca od alkoholu cetylowego zawiera tyle atomów węgla, ile neutronów zawiera izotop fosforu o liczbie masowej 31, natomiast atomów wodoru tyle, ile protonów znajduje się w jądrze atomu arsenu.

- Na podstawie analizy tekstu podaj wzór półstrukturalny palmitynianu cetylu.
- Stosując wzory półstrukturalne (grupowe) związków organicznych napisz reakcję hydrolizy zasadowej tego estru. Podaj nazwy produktów organicznych.

Zadanie 37. (3 pkt)

Dehydratacja alkoholi przeprowadzona w obecności kwasu siarkowego(VI) w zależności od warunków

reakcji oraz rzędowości alkoholi prowadzi do utworzenia alkenów lub eterów (R-O-R). Jedynie alkohole pierwszorzędowe w reakcji eliminacji tworzą etery, natomiast alkohole drugo- i trzeciorzędowe tworzą alkeny. Reakcji dehydratacji poddano 3 alkohole: propan-1-ol, butan-2-ol i 2-metylo butan 2-ol. Napisz stosując wzory półstrukturalne związków organicznych reakcje dehydratacji tych alkoholi, prowadzące do otrzymania produktów głównych.

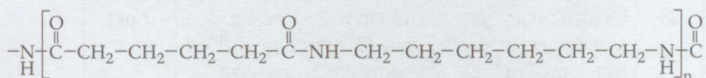
Zadanie 38. (2 pkt)

Podczas ogrzewania mocznika (diamidu kwasu węglowego) zachodzi reakcja kondensacji. Zwilżony papierek uniwersalny umiejscowiony u wylotu próbówki, w której ogrzewany jest mocznik zabarwia się na kolor niebieski.

- a) Napisz równanie reakcji zachodzącej podczas ogrzewania mocznika.
- b) Otrzymany w reakcji organiczny produkt ulega reakcji charakterystycznej dla białek. Podaj nazwę tej reakcji oraz nazwę wykrywanego w niej wiązania.

Zadanie 39. (1 pkt)

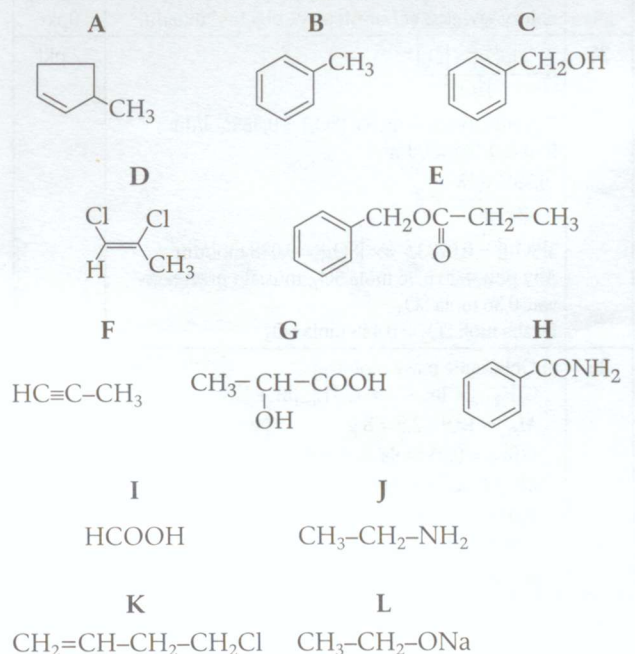
Nylon jest polimerem o bardzo dużej wytrzymałości na rozciąganie, wykorzystywanym do produkcji dzianin, tkanin, lin i żyłek. Jest to polimer o wzorze:



Napisz wzory monomerów i podaj ich nazwy systematyczne.

Zadanie 40. (3 pkt)

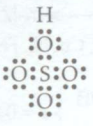
Poniżej znajdują się wzory półstrukturalne związków należących do różnych grup związków organicznych

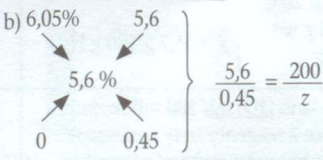


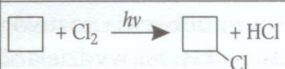
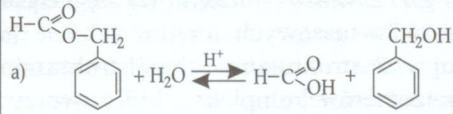
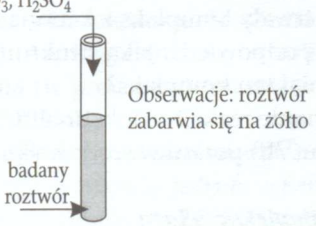
W wykropkowane miejsca wstaw litery związków spełniające postawiony warunek:

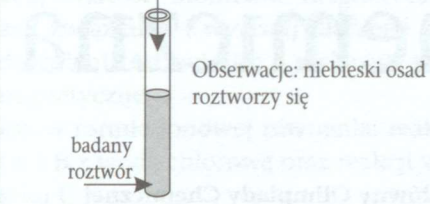
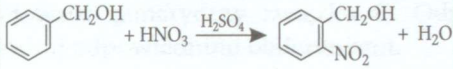
- a) związek/ki ulega/ją hydrolizie kwasowej i zasadowej
- b) związek/ki ulega/ją reakcji z chlorowodorem, a masa cząsteczkowa otrzymanej pochodnej jest większa o 36,5 u
- c) odczyn zasadowy wykazuje wodny roztwór związku/ków
- d) związek/ki ten/te ulega/ją utlenieniu pod wpływem zakwaszonego roztworu KMnO_4
- e) związek zawiera chiralny atom węgla w cząsteczce

Rozwiązania

Nr zadania	Przykład rozwiązania	Liczba punktów
1	Wzór elektronowy: 	1 pkt
2	a) A, E, G b) Kwas Lewisa: BF_3 , Zasada Lewisa: NH_3	1 pkt 1 pkt
3	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	1 pkt
4	a) CO b) CO_2	1 pkt 1 pkt
5	a) Związek o największym udziale wiązania jonowego w cząsteczce: KF b) Wodorek, w którym występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane: HBr lub każdy inny spełniający warunki zadania c) Wodorek, w którym występuje wiązanie jonowe: KH lub CaH_2 d) Związek jonowy, w którym promień kationu jest większy od promienia anionu: CaF_2 lub KF e) Cząsteczka o budowie liniowej: BeH_2	Za 5 – 2 pkt Za 4 – 1 pkt 3 i poniżej – 0 pkt
6	NH_4CN	1 pkt
7	60°C $\left. \begin{array}{l} 91,4 \text{ g soli} - 191,4 \text{ g roztworu} \\ x \text{ g} - 20 \text{ g} \end{array} \right\} x = 9,55 \text{ g}$ Masa soli rozpuszczonej w $20^\circ\text{C} = 9,55 - 3,73 = 5,82 \text{ g}$ Masa wody = $20 - 9,55 = 10,45 \text{ g}$ Rozpuszczalność w 20°C $\left. \begin{array}{l} 5,82 \text{ g soli} - 10,45 \text{ g wody} \\ y - 100 \text{ g} \end{array} \right\} y = 55,7 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$	2 pkt
8	a) Do zlewki 2 dodano (100 ml/ 200 ml) roztworu NaOH. W zlewce 2 reagenty były zmieszane w stosunku (stechiometrycznym / <u>niestechiometrycznym</u>). Liczba moli wodorotlenku cynku w zlewce 3 wynosi: (0,02 mol/ <u>0,04 mol</u> / 0,08 mol). Do zlewki 5 dodano (200 ml/ <u>400 ml</u>) NaOH. W zlewce 5 pH roztworu wynosi (powyżej 7/ równo 7/ <u>powyżej 7</u>). b) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Za 5 – 2 pkt Za 4 – 1 pkt 3 i poniżej – 0 pkt 1 pkt

Nr zadania	Przykład rozwiązania	Liczba punktów	Nr zadania	Przykład rozwiązania	Liczba punktów
9	1 F; 2F; 3F; 4P; 5P; 6F; 7P	Za 7 – 2 pkt Za 6–5 – 1 pkt Za 4 i mniej 0 pkt	17	Równanie reakcji potwierdzające odczyn w roztworu w zlewce II: $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ Równanie reakcji potwierdzające odczyn w roztworu w zlewce III: $NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$	1 pkt 1 pkt
10	$Na_2CrO_4 \longrightarrow 2Na^+ + CrO_4^{2-}$ 162 g Na_2CrO_4 – 2 mole Na^+ x – 0,585 mola } $x = 47,385$ g Na_2CrO_4 $m(H_2O) = 52,615$ g $n_{soln} : n_{H_2O} = 0,293 : 2,92 = 1 : 10$ chromian(VI) sodu – woda(1/10)	2 pkt	18	Jodek srebra	1 pkt
11	Równania 4 reakcji: $Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$ $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$ $Ni + 2HCl \longrightarrow NiCl_2 + H_2$ $Zn + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2$ Za obliczenie mas Zn, Cu, Ni, Fe w próbce $n(KOH) = 0,02$ mola 65 g Zn – 2 mole KOH } $x = 0,65$ g Zn x – 0,02 65 g Zn – 22,4 dm ³ H ₂ } $y = 0,224$ dm ³ H ₂ 0,65 g – y $m_{Ni} = 0,84$ g 59 g Ni – 22,4 dm ³ H ₂ } $z = 0,32$ dm ³ H ₂ 0,84 g – z V_{H_2} z reakcji HCl z Fe = 0,061 dm ³ 56 g Fe – 22,4 dm ³ H ₂ } $q = 0,1525$ g q – 0,061 dm ³ Obliczenie udziału procentowego metali w stopie %Fe = 3,05%; %Zn = 13,00%; %Cu = 67,15%	1pkt 2 pkt 1 pkt	19	a) Osad wytrącił się w próbówce 2 i 4 b) Probówka 2: $CaSO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + SO_2 + H_2O$ Probówka 4: $MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$	1 pkt 1 pkt 1 pkt
12	Uczeń 1: NIE; Uczeń 2: NIE; Uczeń 3: TAK	1 pkt	20	a) $K_2CO_3 + BaCl_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2KCl$ $BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CO_2 + H_2O + BaCl_2$ 1 mol – 22,4 dm ³ CO ₂ } $x = 1,25$ mola x – 28 dm ³ CO ₂ Z równań reakcji wynika, że próbka zawiera 1,25 mola K ₂ CO ₃ . 1 mol K ₂ CO ₃ – 138 g } $y = 172,5$ g 1,25 mola K ₂ CO ₃ – y 200 g – 100 % } $z = 86,25\%$ 172,5 g – z b) Węgiel potasu był zanieczyszczony K ₂ SO ₄ .	2 pkt 1 pkt
13	Największą objętość wodoru otrzymano w doświadczeniu 1	1 pkt	21	Hipoteza jest nieprawidłowa. Potencjał standardowy E_{Br_2/Br^-}^0 jest wyższy niż potencjał standardowy $E_{H_2O_2/OH^-}^0$, więc woda utleniona nie może być utleniaczem w tej reakcji.	1 pkt
14	Właściwy wniosek sformułował uczeń II	1 pkt	22	C	1 pkt
15	a) $Na_2O + H_2O \longrightarrow 2NaOH$ 62 g Na_2O – 2 · 40 g NaOH } $x = 12,1$ 9,4 g – x $K_2O + H_2O \longrightarrow 2KOH$ 94 g K_2O – 2 · 56 g KOH } $y = 11,2$ 9,4 g – y $C_p = \frac{11,2}{200} \cdot 100\% = 5,6\%$ b)  $z = 16,07$ g H ₂ O	Obliczenie stężenia każdego roztworu po 1 pkt 1 pkt	23	Oksoanion jest jonem trwałym w środowisku zasadowym , dodatek jonów H⁺ powoduje rozkład tego jonu. Jon FeO_4^{2-} w środowisku kwasowym , ulega redukcji , następuje wówczas zmiana barwy roztworu z czerwonego na żółty.	1 pkt
16	Równanie reakcji: $NaOH + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3$ Nazwa systematyczna soli: wodorowęgiel sodu	1 pkt	24	Reakcja I jest reakcją egzotermiczną / endotermiczną . W reakcji II wraz ze wzrostem temperatury wydajność wzrasta/maleje . Aby zwiększyć wydajność reakcji I, należy zwiększyć/zmniejszyć ciśnienie w układzie. Aby zwiększyć wydajność reakcji II należy zwiększyć/zmniejszyć objętość układu.	Za 4 – 2 pkt Za 3 – 1 pkt Za 2 i mniej 0pkt
17	pH roztworu I jest mniejsze od 7 pH roztworu II jest równe 7 pH roztworu III jest mniejsze od 7 Równanie reakcji potwierdzające odczyn w roztworu w zlewce I: $NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3$	1 pkt 1 pkt	25	$K = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2}$ Stężenia równowagowe $[SO_2] = 0,36$ mol/dm ³ ; $[O_2] = 0,18$ mol/dm ³ $\frac{0,36^2 \cdot 0,18}{[SO_3]^2} = 3$ $3[SO_3]^2 = 0,2333 \Rightarrow [SO_3] = 0,088$ mol/dm ³ Aby powstało 0,36 mola SO ₂ , musiało przereagować 0,36 mola SO ₃ . Liczba moli SO ₃ = 0,448 mola SO ₃	2 pkt
			26	a) Obliczenie masy molowej $C_nH_{2n+2} + Br_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}Br + HBr$ $M_{Br_2} = 10,9 - 2,9 = 8$ g $n(Br_2) = 0,05$ mola $n(C_nH_{2n+1}Br) = 0,05$ 0,05 mola C_nH_{2n+2} – 2,9 g } $x = 58$ g 1 mol – x Podanie wzoru sumarycznego – C ₄ H ₁₀	1 pkt 1 pkt

Nr zadania	Przykład rozwiązania	Liczba punktów
26	b) Podanie nazw systematycznych: 2-metylopropan, 1-bromo-2-metylopropan, 2-bromo-2-metylopropan	1 pkt
27	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_3^+}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_3^+}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_3^+}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COO}^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	1 pkt
28	Cząsteczka kwasu zawiera/nie zawiera tetraedyczne atomy węgla. Roztwory kwasu skręcają/nie skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego. Produkt addycji bromu zawiera 1/2 asymetryczne atomy węgla. Produkt reakcji addycji bromu do kwasu cynamonowego zawiera więcej/mniej asymetrycznych atomów węgla niż produkt addycji bromowodoru. Cząsteczka może/nie może występować w postaci izomerów geometrycznych.	Za 5 – 2 pkt Za 4 – 1 pkt Za 3 i mniej 0 pkt
29	Kolbka A – wynik reakcji z wodą bromową w środowisku wodorowęglanu sodu świadczy o obecności tylko 1 aldozy w cząsteczce badanego trisacharydu, a pozytywny wynik próby Tollensa o obecności fruktozy w mieszaninie poreakcyjnej. Kolbka A zawiera melecytozę. Kolbka B – wynik reakcji z wodą bromową w środowisku wodorowęglanu sodu świadczy o obecności 2 aldoz w trisacharydzie, a pozytywny wynik próby Tollensa o obecności fruktozy w mieszaninie poreakcyjnej. Kolbka B zawiera rafinozę. Kolbka C – wynik reakcji z wodą bromową w środowisku wodorowęglanu sodu świadczy o obecności tylko 1 aldozy w badanym trisacharydzie, a ujemny wynik próby Tollensa o braku fruktozy w mieszaninie poreakcyjnej. Kolbka C zawiera roztwór panozy.	1 pkt 1 pkt 1 pkt
30	$\text{MnO}_4^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + 2\text{e}^-$ $3\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$	1 pkt 1 pkt 1 pkt
31	 chlorocyklobutan	1 pkt
32	a)  b) Doświadczenie 1 HNO ₃ , H ₂ SO ₄  Obserwacje: roztwór zabarwia się na żółto	1 pkt 1 pkt

Nr zadania	Przykład rozwiązania	Liczba punktów
32	Doświadczenie 2 CuSO ₄ + NaOH   $2\text{HCOOH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow (\text{HCOO})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$	1 pkt
33	C	1 pkt
34	D	1 pkt
35	1F, 2P, 3F, 4P, 5P, 6P	Za 6 – 2 pkt Za 5, 4 – 1 pkt Za 3 i mniej 0 pkt
36	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	1pkt 1 pkt
37	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1pkt 1pkt 1pkt
38	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{T}} \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{NH}_3$ Biuret ulega reakcji biuretowej. Reakcja ta służy do wykrycia wiązania peptydowego.	1pkt 1pkt
39	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ heksano-1,6-diamina HOOCCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH kwas 1,4-butanodikarboksylowy	1pkt
40	a) E, H b) A, D, K c) J, L d) B, C, D, F, G, I, K e) A, G	Za 5 – 3 pkt Za 4 – 2 pkt Za 3 – 1 pkt Za 2 i mniej 0 pkt

dr inż. Urszula Głuszcz

Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, urszula.glaszcz@up.lublin.pl

mgr Jadwiga Berecka

Liceum Ogólnokształcące im. Jana III Sobieskiego w Lublinie

dr Jadwiga Stachowicz

Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, jadwiga.stachowicz@up.lublin.pl

61. Krajowa Olimpiada Chemiczna – Etap III

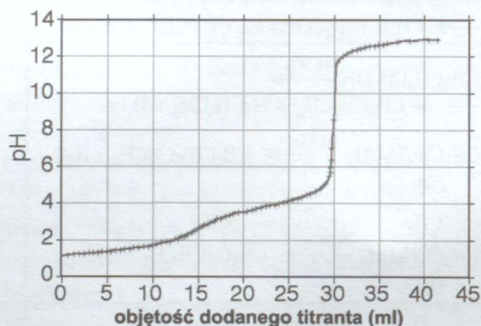


Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Zadania teoretyczne

Zadanie 1. Krzywe miareczkowania kwasowo-zasadowego

W laboratorium przeprowadzono miareczkowanie kwasowo-zasadowe, w którym stężenie zarówno roztworu analitu, jak i titranta wynosiło $0,10 \text{ mol/dm}^3$. Wynik miareczkowania zarejestrowano w postaci wykresu zależności wartości pH od objętości dodanego titranta. Otrzymałą krzywą przedstawiono na poniższym rysunku:



W punkcie początkowym miareczkowania $\text{pH} = 1,30$, a po dodaniu $40,00 \text{ ml}$ $\text{pH} = 12,26$.

Polecenia:

- Określ, jaki roztwór był titrantem (roztwór mocnego kwasu czy mocnej zasady). Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami dla wybranego punktu z wykresu.
- Określ rodzaj analitu (mocny kwas, słaby kwas, mocna zasada, słaba zasada) i podaj początkową objętość jego roztworu. Określ liczbę grup $-\text{OH}$ w cząsteczce (jeśli analit jest zasadą) lub protonowość (jeśli analit jest kwasem). Odpowiedź uzasadnij.
- Jeśli analit jest słabym elektrolitem, oszacuj wartość/wartości wszystkich stałych dysocjacji K_1 , K_2 itd. oraz wartości ich ujemnych logarytmów $\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$ itd.; Odpowiedź uzasadnij – każdą z wartości stałej K potwierdź za pomocą odpowiednich obliczeń dla wybranej wartości pH. Zastosuj w obliczeniach odpowiednie założenia i uproszczenia.
- Naszkiuj przybliżone przebiegi zależności ułamków molowych poszczególnych form tego analitu od wartości pH (w zakresie od 0 do 14). Podpisz wszystkie formy analitu na wykresie. Podaj wartości pH odpowiadające punktom przecięć wykresów ułamków molowych dla różnych form analitu. Podaj maksymalne wartości ułamków molowych i wartość pH dla maksimów wykresów ułamków molowych dla każdej z form analitu (z dokładnością do dwóch cyfr znaczących).
- Oblicz pH dla sześciu punktów miareczkowania: przed dodaniem titranta, po dodaniu $7,50 \text{ ml}$ titranta, po dodaniu $15,00 \text{ ml}$ titranta, po dodaniu $22,50 \text{ ml}$ titranta, po dodaniu $30,00 \text{ ml}$ titranta i po dodaniu $40,00 \text{ ml}$ titranta, jeżeli stężenia titranta i analitu będą dwa razy większe. Na podstawie obliczonych wartości naszkicuj wykres dla zmienionych wartości stężeń na oryginalnym wykresie.
- Zidentyfikuj analit na podstawie poniższych informacji.
 Analit, o którym mowa w tym zadaniu, w roztworze o odpowiednim pH jest często stosowanym związkem chelatującym. Najbardziej znany jest jego kompleks z jonami Fe^{3+} , w którym stosunek analitu do kationu wynosi 3:1. Ten jon kompleksowy ma barwę zieloną i jest chiralny. Z jonami Fe^{2+} tworzy natomiast żółtą, trudno rozpuszczalną sól. Analit ten ma również właściwości redukujące i w środowisku kwaśnym odbarwia roztwór manganianu(VII) potasu; w reakcji tej wydziela się bezwonny gaz. Zawartość procentowa węgla w analizie wynosi 26,7% masowych.
- Narysuj wzór strukturalny lub półstrukturalny jednego z izomerów kompleksu, który tworzy analit z jonami Fe^{3+} . Określ odczyn roztworu (kwaśny, zasadowy, obojętny), w którym analit będzie tworzył najbardziej trwałe kompleksy z kationami Fe^{3+} i uzasadnij swoją odpowiedź. Jaką strukturę przestrzenną będzie miał ten kompleks?
- Zapisz równanie reakcji redoks analitu z roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym.

Zadanie 2. Kompleksy żelaza

Z roztworu wodnego, otrzymanego w wyniku roztwarzania żelaza w kwasie solnym, wykrystalizowano

związek **A** w postaci jasnozielonych kryształów molekularnych o właściwościach paramagnetycznych. Stwierdzono, że zawartość żelaza w związku **A** wynosi ok. 28% mas., a kryształy zbudowane są z obojętnych cząsteczek powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi. W reakcji roztworu wodnego związku **A** z nadmiarem cyjanku sodu otrzymano roztwór, z którego po zateżeniu wykrystalizowano jasnożółte kryształy uwodnionej soli **B**, charakteryzującej się właściwościami diamagnetycznymi. Zakwaszony roztwór związku **A** oraz roztwór związku **B** poddano reakcjom z wodą chlorową. Otrzymane żółte roztwory zmieszano, tak aby stosunek molarowy zawartych w nich związków wynosił 1:1. Zaobserwowano powstawanie ciemnobrunatnego zabarwienia, a po dłuższym wygrzewaniu w temperaturze około 50°C i ochłodzeniu wytrącanie ciemnozielonego krystalicznego osadu. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu na powietrzu otrzymano związek **C**. Temperaturowe pomiary podatności magnetycznej wykazały, że w temperaturze pokojowej jest on paramagnetykiem, a poniżej temperatury 17 K ma właściwości ferromagnetyczne. Stwierdzono również, że występują w nim dwa rodzaje jonów żelaza o liczbie koordynacyjnej 6, różniące się momentem magnetycznym. Podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturze 130°C pod zmniejszonym ciśnieniem związek **C** ulega rozkładowi związanemu z ubytkiem masy wynoszącym 21,2%. Związek **C** poddano badaniom metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Ustalono, że krystalizuje on w układzie regularnym tworząc sieć płasko centrowaną (typu *F*). Na dyfrakto gramie proszkowym wykonanym z użyciem promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, w zakresie kątów 2θ do 30°, występowały dwa intensywne refleksy dla kątów 17,34° i 24,62° oraz dwa bardzo słabe refleksy przy kątach około 15° i 29°.

W reakcji zakwaszonego wodnego roztworu związku **B** z NaNO_2 powstają trwałe aniony kompleksowe **K** o właściwościach diamagnetycznych. Po zateżeniu i zobojętnieniu, z roztworu krystalizuje dwuwodna sól sodowa **D** w postaci ciemnoczerwonych kryształów. Związek ten jest wykorzystywany w analizie chemicznej, między innymi do wykrywania siarczków, gdyż jego roztwory w obecności siarczków przyjmują charakterystyczną czerwono-fioletową barwę. Łatwo reaguje ze stężonym amoniakiem i pierwszorzędowymi aminami z wydzielaniem azotu. Jest również często stosowany jako lek doraźnie obniżający ciśnienie tętnicze krwi. Analiza elementarna soli **D** wykazała, że zawiera ona (w procentach masowych) 18,74% Fe, 20,16% C i 28,21% N.

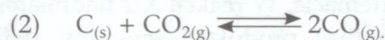
W obrazie dyfrakcyjnym sieci centrowanej typu *F* (płasko centrowanej) występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych, dla których wskaźniki *hkl* Millera są wszystkie parzyste lub wszystkie nieparzyste (zero uważa się za liczbę parzystą).

Polecenia:

- Podaj wzór i narysuj budowę przestrzenną cząsteczek związku **A**; uwzględnij dwa izomery geometryczne. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- Oszacuj wartość momentu magnetycznego cząsteczek związku **A** i wyjaśnij dlaczego związek **B**, w odróżnieniu od związku **A** wykazuje właściwości diamagnetyczne.
- Napisz w formie jonowej równania: reakcji związków **A** i **B** z wodą chlorową oraz reakcji wytrącania związku **C**.
- Podaj wzór sumaryczny związku **C**. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- Oszacuj wartości momentów magnetycznych jonów żelaza w związku **C**. Odpowiedź uzasadnij.
- Narysuj model (szkielet) przestrzennej struktury krystalicznej związku **C** zaznaczając położenia odpowiednich jonów żelaza i ligandów cyjankowych.
- Na podstawie położenia refleksów na dyfrakto gramie proszkowym wyznacz parametr *a* komórki elementarnej oraz odległości pomiędzy sąsiednimi jonami żelaza w strukturze krystalicznej związku **C**.
- Podaj wzór soli **D** i zapisz w formie jonowej równanie reakcji jej otrzymywania. Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.
- Narysuj wzór elektronowy anionu kompleksowego **K**.

Zadanie 3. Równowagi w układzie izochorycznym, w którym przebiegają dwie reakcje.

Do zbiornika o pojemności $V = 1,5 \text{ dm}^3$, w którym początkowo panowała próżnia, wprowadzono 1,00 g węgla oraz 3,00 g węglanu strontu. Następnie zawartość ogrzano i termostatowano w temperaturze $T = 880^\circ\text{C}$ do ustalenia się stanu równowagi obu reakcji:



W stanie równowagi w reaktorze współistniały wszystkie reagenty, a zmierzone wtedy ciśnienie w układzie wynosiło $p = 23998 \text{ Pa}$.

Uwaga: Objętość faz stałych należy pominąć. Gazy należy potraktować jako doskonałe. $p^0 = 1 \text{ bar}$ (10^5 Pa).

W poniższej tabeli zestawiono dane termodynamiczne dotyczące reagentów:

Wzór związku	ΔH_f^0 (kJ·mol ⁻¹)	S^0 (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
$\text{SrCO}_{3(s)}$	-1220,1	97,0
$\text{SrO}_{(s)}$	-592,0	55,4
$\text{CO}_{2(g)}$	-393,5	218,8

Polecenia:

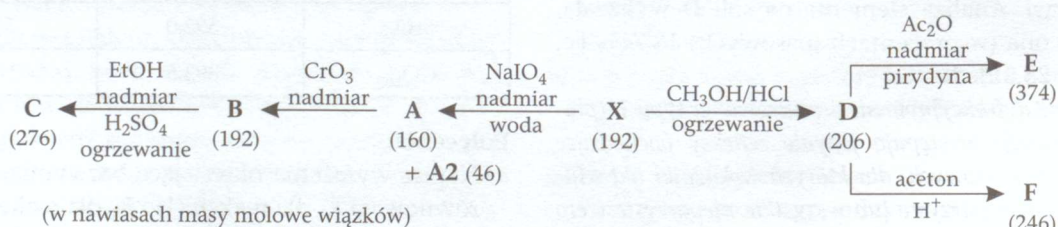
- Napisz wyrażenia określające bezwymiarowe stałe równowagi K_1 dla reakcji (1) i K_2 dla reakcji (2), wyrażone poprzez odpowiednie ciśnienia cząstkowe.

- b) Oblicz wartości standardowej entalpii (ΔH^0), entropii (ΔS^0), entalpii swobodnej (ΔG^0) oraz stałą równowagi K_1 reakcji (1) w temperaturze eksperymentu.
- c) Oblicz równowagowe ciśnienie tlenu węgla oraz stałą równowagi K_2 reakcji (2).
- d) Oblicz równowagowe liczby moli wszystkich reagentów.
- e) Oblicz, jaka musi być minimalna objętość reaktora, aby w stanie równowagi układ nie zawierał SrCO_3 .
- f) Jakie będą liczby moli związków strontu, jeśli stan równowagi opisany ilościami reagentów obliczonymi w punkcie d zostanie zaburzony poprzez usunięcie całej ilości węgla z reaktora i wprowadzenie do niego 0,01 mola CO_2 ?

Zadanie 4. Analiza produktu naturalnego z kory chinowej

Kora drzewa chinowego jest cennym surowcem, z którego izoluje się ważne produkty naturalne, jak np. chininę, powszechnie stosowaną w leczeniu malarii. Z kory chinowca uzyskano również pewien krystaliczny związek X, który rozpuszczono w wodzie. Roztwór ten ma odczyn kwaśny i skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego. Analiza elementarna wykazała, że związek X zawiera 43,75% mas. węgla, a jedyne produkty jego spalania są CO_2 i para wodna. Przy użyciu spektrometru mas ustalono, że masa molowa X wynosi 192 g/mol.

Związek X jest ciekawym prekursorem w syntezie organicznej, np. wykorzystywany jest w syntezie leku przeciwwirusowego (oseltamiwiru) stosowanego w leczeniu grypy. Związek X poddano działaniu szeregu odczynników, co obrazuje poniższy schemat. Dla wszystkich związków (A–F) określono masy molowe przy użyciu spektrometru mas, a ich wartości podano w nawiasach na schemacie. W reakcji X z nadmiarem NaIO_4 * otrzymano dwa produkty: achiralny związek A o masie molowej 160 g/mol oraz A2 o masie 46 g/mol. Następnie w wyniku reakcji produktu A z nadmiarem CrO_3 uzyskano produkt B o masie molowej 192 g/mol, który jest popularnym związkiem stosowanym np. w przemyśle spożywczym. W jego widmie ^{13}C NMR widać cztery sygnały, a na widmie DEPT** tylko jeden sygnał skierowany do dołu od linii bazowej. B reaguje z etanolem w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) tworząc produkt C o masie molowej 276 g/mol (schemat 1).



Schemat 1.

Związek X nie odbarwia wody bromowej, natomiast reaguje z metanolem zawierającym chlorowódor. Powstały produkt D ulega następnie reakcji z nadmiarem bezwodnika octowego w pirydynie prowadząc do E o masie molowej 374 g/mol. D reaguje również z acetonem w obecności katalitycznej ilości mocnego kwasu tworząc produkt F. Wiadomo, że E i F nie reagują z NaIO_4 .

Wskazówki:

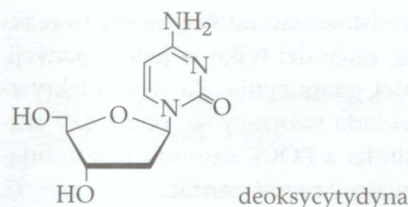
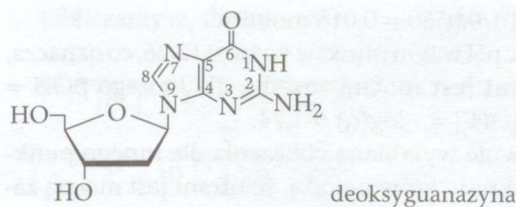
- * Reakcja pentitolu ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$) z nadmiarem NaIO_4 w wodzie prowadzi do powstania kwasu mrówkowego oraz formaldehydu. Te same produkty uzyskano po zastosowaniu nadmiaru H_5IO_6 zamiast NaIO_4 .
- ** Eksperyment DEPT 135 wykorzystywany jest do rejestracji widm ^{13}C w celu określenia rzędowości atomów węgla. W takim widmie widoczne są jedynie sygnały od atomów węgla, które związane są z atomami wodoru. Sygnały grup CH i CH_3 skierowane są do góry od linii bazowej, natomiast dla grup CH_2 sygnały skierowane są do dołu.

Polecenia:

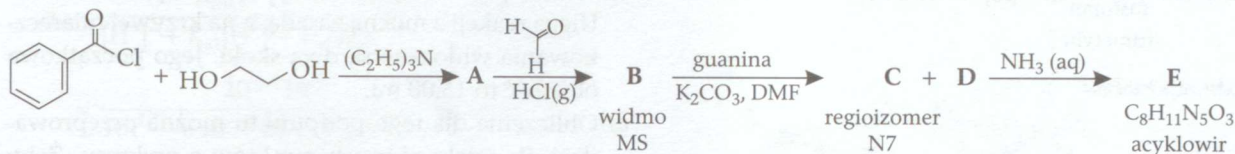
- a) Ustal wzór sumaryczny związku X.
- b) Ustal grupy funkcyjne zawierające atomy tlenu obecne w cząsteczce X oraz określ ich liczbę. Podaj, czy X jest związkiem łańcuchowym czy cyklicznym. Krótko uzasadnij odpowiedzi.
- c) Ustal wzór sumaryczny związku A.
- d) Ustal wzór sumaryczny związku B.
- e) Narysuj wzory strukturalne związków A, A2, B i C.
- f) Podaj strukturę związku X bez uwzględniania stereochemii.
- g) Narysuj struktury związków D, E i F bez uwzględniania stereochemii.
- h) Narysuj wszystkie możliwe stereoisomery związku X, które spełniają warunki zadania.
- i) Narysuj przykład stereoisomeru związku X, który nie skręca płaszczyzny światła spolaryzowanego.
- j) Podaj liczbę sygnałów, jaka będzie występowała w widmie ^{13}C NMR dowolnego stereoisomeru związku X przedstawionego w punkcie h. oraz związku podanego w punkcie i. Odpowiedź krótko uzasadnij.

Zadanie 5. Acyklowir – nukleozydowy lek przeciwwirusowy

Nukleozydy to związki naturalne będące połączeniem D-rybozy ze związkami heterocyklicznymi. Tak



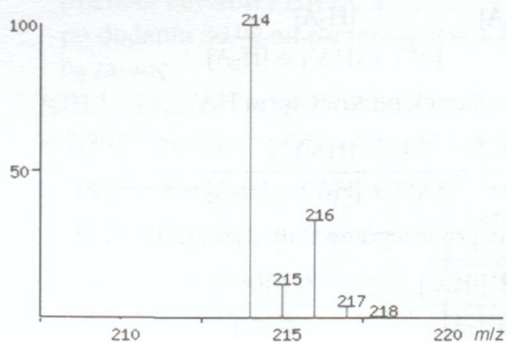
Rys 1. Struktura nukleozydów



Rys 2. Synteza acyklowiru

jak wiele innych związków naturalnych są one często inspiracją do projektowania i syntezy leków. Jednym ze związków inspirowanych budową i właściwościami nukleozydów jest acyklowir (zovirax), który jest popularnym lekiem przeciwwirusowym, stosowanym np. przeciwko opryszczce, wywołanej przez wirusa HSV1. Acyklowir jest analogiem deoksyguanozyny (rys. 1) – podstawowego składnika DNA, który jako zasadę nukleinową zawiera guaninę. Wywołuje on efekt terapeutyczny poprzez blokowanie podziału komórek zarażonych wirusem.

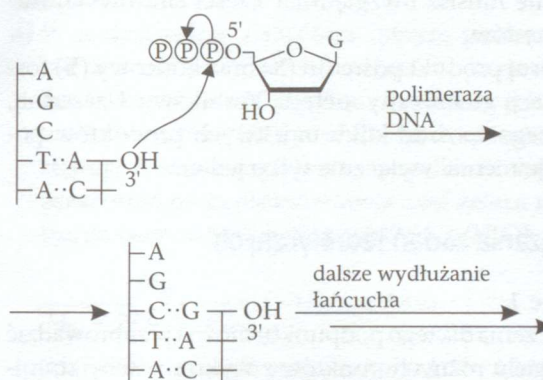
Synteza acyklowiru przedstawiona jest na rys. 2. W pierwszym etapie, glikol etylenowy reaguje z chlorkiem benzoilu, a powstający związek A – z nadmiarem formaldehydu i chlorowodoru, rozpuszczonymi w rozpuszczalniku organicznym, tworzy związek B. Dla związku B wykonano widmo masowe (rys. 3) i następnie poddano go reakcji z guaniną. Produktami tej reakcji były dwa regioizomery: C (regioizomer N7) i D. Regioizomery rozdzielono chromatograficznie, a jeden z nich (związek D) w reakcji z wodnym roztworem amoniaku utworzył produkt końcowy E (acyklowir).



Rys 3. Widmo MS związku B (jonizacja elektronami)

Acyklowir jest prolekiem, który zanim spełni swoją terapeutyczną rolę, musi być wcześniej w komórce przekształcony w jego biologicznie aktywną formę. Pierwszy, kluczowy etap aktywacji obejmuje fosforylację nukleozydu przez wirusową kinazę tymidylanową,

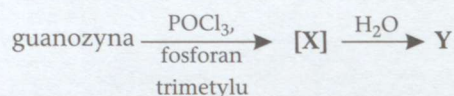
co prowadzi do monofosforanu acyklowiru. W wyniku fosforylacji znacznie zmienia się zdolność związku do przenikania przez błonę komórkową. Co ważne, komórki ludzkie również mają własną kinazę tymidylanową, jednak acyklowir nie jest dla niej substratem, co ma swoje istotne konsekwencje. W warunkach komórkowych monofosforan acyklowiru jest dalej fosforylowany enzymatycznie przez kinazy komórkowe gospodarza do trifosforanu acyklowiru, a następnie wbudowywany jest do DNA przez polimerazę DNA. Synteza nowego łańcucha DNA następuje na matrycy, którą jest nić wiodąca DNA (rys. 4). Trifosforan acyklowiru wbudowywany jest przez polimerazę DNA zamiast dGTP, gdy na matrycy wystąpi deoksytydyna (tworzy się para Watsona-Cricka GC.) Polimeraza DNA wbudowuje trifosforan acyklowiru do nowej nici DNA tworząc wiązanie fosfodiesterowe, co jednocześnie powoduje zahamowanie (terminację) procesu syntezy nici DNA.



Rys 4. Działanie polimerazy DNA

Reakcję fosforylacji nukleozydów można przeprowadzić również metodami chemicznymi. Jedną z popularniejszych metod jest reakcja Yoshikawy, w której nukleozyd fosforylowany jest przy użyciu POCl_3 , w fosforanie trimetylu, który jest rozpuszczalnikiem w tej reakcji. Otrzymany produkt X poddawany jest hydrolizie, w wyniku której powstaje występujący w naturze związek Y. Schemat fosforylacji guanozyny

(składnik RNA) przedstawiono na rys. 5. Jest to reakcja regioselektywna, zachodzi tylko w jednej pozycji, na niezabezpieczonej guanozynie. Za regioselektywność procesu odpowiada tworzący się pomiędzy cząsteczką rozpuszczalnika a POCl_3 czynnik fosforylujący, który jest wymagający przestrzennie.



Rys 5. Fosforylacja Yoshikawy

Polecenia:

- a) We wzorze deoksyguanozyny wskaż deoksyrybozę, guaninę oraz wiązanie N-glikozydowe.
- b) Narysuj wzory strukturalne związków A, B, C, D i E.
- c) Jak nazywają się ważne biologicznie związki będące fosfoestrami nukleozydów?
- d) Krótko wyjaśnij, dlaczego acyklowir nie jest toksyczny dla komórek zdrowych.
- e) Narysuj wzór aktywnej formy leku powstającego z acyklowiru.
- f) Podaj nazwę procesu komórkowego blokowanego przez acyklowir. Proces ten nie może dalej przebiegać ze względu na brak pewnej grupy funkcyjnej, w określonym miejscu acyklowiru. Podaj nazwę tej grupy i jej położenie.
- g) Ile wiązań wodorowych w podwójnej helisie DNA tworzy pomiędzy sobą para guanozyna i cytydyna? Narysuj parę GC i zaznacz literami a: grupy będące akceptorami, oraz d: donorami w wiązaniach wodorowych (struktury deoksyguanozyny i deoksytydyny przedstawiono na rys. 1). Rysując parę GC nie musisz uwzględniać części cukrowych nukleozydów.
- h) Narysuj produkt pośredni (X) oraz końcowy (Y) fosforylacji guanozyny metodą Yoshikawy. Uzasadnij, dlaczego spośród kilku możliwych produktów powstaje niemal wyłącznie tylko jeden.

Rozwiązania zadań teoretycznych

Zadanie 1

- a) Obliczenia dla tego podpunktu można przeprowadzić dla wielu różnych punktów z wykresu. Żeby zminimalizować błąd, rozważmy punkt, w którym znamy dokładną wartość pH, czyli punkt, w którym dodano 40 ml titranta. Liczba moli titranta, które dodano w tym punkcie miareczkowania to $n_t = 0,1 \cdot 0,04 = 0,004$ mola. Punkt równoważności dla miareczkowania został osiągnięty po dodaniu 30,00 ml titranta (odczytane z wykresu), co oznacza, że po zobojętnieniu w roztworze pozostało 0,001 mola titranta. Całkowita objętość roztworu w tym punkcie to 55,00 ml, tak więc stężenie titranta wynosi:

$$c_t = 0,001/0,0550 = 0,018 \text{ mol/dm}^3$$

Wartość pH w tym punkcie wynosi 12,26, co oznacza, że **titrant jest mocną zasadą**, dla którego $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(c_t) = 1,74$.

(Poprawnie wykonane obliczenia dla innego punktu z wykresu, które pokażą, że titrant jest mocną zasadą, będą również maksymalnie punktowane)

- b) **Analit jest słabym, dwuprotonowym kwasem.** Ulega reakcji z mocną zasadą, a na krzywej miareczkowania widoczne są dwa skoki. Jego początkowa objętość to 15,00 ml.

- c) Obliczenia dla tego podpunktu można przeprowadzić dla wielu różnych punktów z wykresu. Żeby zminimalizować błąd, rozważmy najpierw punkt, w którym znamy dokładną wartość pH. W początkowym punkcie miareczkowania pH roztworu analitu wynosi 1,30 a jego stężenie 0,10 mol/dm³.

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} = \frac{10^{-1,3 \cdot 2}}{0,10 - 10^{-1,3}} = 0,05 \quad \text{p}K_{a1} = 1,3$$

W pierwszym punkcie równoważności pH roztworu wynosi ok. 2,70 (odczytane z wykresu). Ponieważ analit jest słabym, dwuprotonowym kwasem, w tym punkcie pH roztworu opisane będzie wzorem:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$$

$$\text{p}K_{a2} = 2 \cdot \text{pH} - \text{p}K_{a1} = 5,4 - 1,3 = 4,1; \quad K_{a2} = 8 \cdot 10^{-5}$$

(Poprawnie wykonane obliczenia dla innych punktów z wykresu, dzięki którym podane zostaną wartości $\text{p}K_{a1}$ i $\text{p}K_{a2}$, będą również maksymalnie punktowane).

- d) pH w punktach przecięcia są, odpowiednio, równe $\text{p}K_{a1}$ oraz $\text{p}K_{a2}$.

Maksimum dla formy A^{2-} występuje dla $\text{pH} > 7$, jej ułamek molowy wynosi wtedy praktycznie 1.

Maksimum dla formy H_2A występuje przy $\text{pH} = 0$.

Maksimum dla formy HA^- występuje przy $\text{pH} = 2,7$.

Wzór na ułamek molowy formy H_2A :

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]}$$

Wzór na ułamek molowy form HA^- :

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{c} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]}$$

Wzory na poszczególne stałe dysocjacji:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}; \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Podstawiając za $[\text{A}^{2-}]$ i $[\text{HA}^-]$ odpowiednio przekształcone wzory i upraszczając otrzymujemy:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

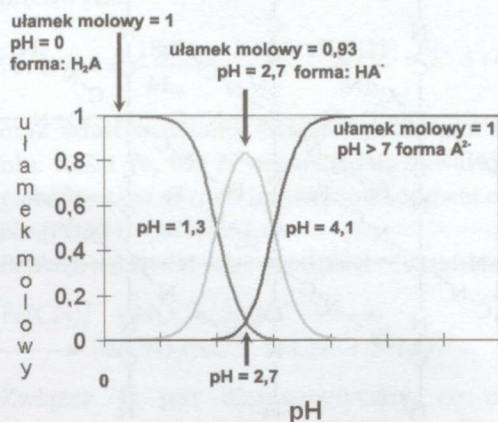
$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{c} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Obliczamy α_0 dla $\text{pH} = 0$:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \frac{1^2}{1^2 + 10^{-1,3} + 10^{-1,3}10^{-4,1}} = 1$$

Obliczamy α_1 dla $\text{pH} = 2,7$:

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} = \frac{10^{-1,3}10^{-2,7}}{10^{-2,7 \cdot 2} + 10^{-1,3}10^{-2,7} + 10^{-1,3}10^{-4,1}} = 0,93$$



e) Przed dodaniem titranta – roztwór słabego kwasu:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} \quad [\text{H}^+]^2 + K_{a1} \cdot [\text{H}^+] - K_{a1} \cdot c_{\text{HA}} = 0$$

rozwiązując równanie kwadratowe otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = 0,08 \text{ mol/dm}^3; \text{pH} = 1,1$$

– po dodaniu 7,50 ml titranta, $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 1,3$ (roztwór buforowy $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$)

– po dodaniu 15,00 ml titranta,

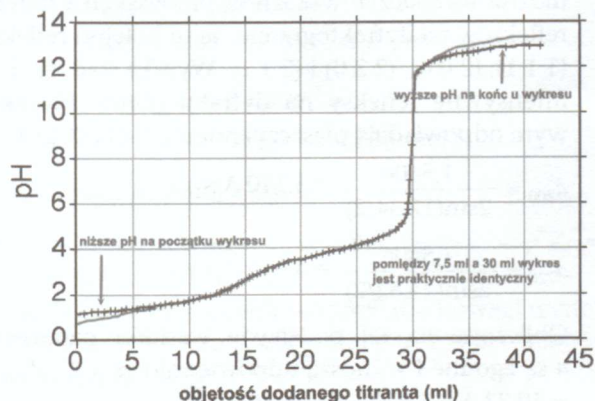
$$\text{pH} = (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2 = 2,7$$

– po dodaniu 22,50 ml titranta, $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 4,1$ (roztwór buforowy $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$)

– po dodaniu 30,00 ml titranta roztwór zawiera słabą zasadę

$$[\text{OH}^-] = (K_{b2} \cdot c)^{1/2} = (10^{-9,9} \cdot 0,067)^{1/2} =$$

$$= 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3; \text{pOH} = 5,5; \text{pH} = 8,5$$

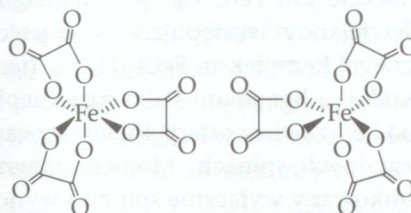


– po dodaniu 40,0 ml titranta roztwór zawiera mocną zasadę

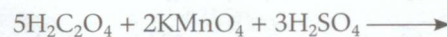
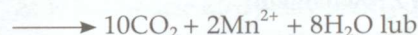
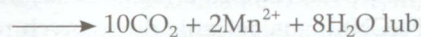
$$[\text{OH}^-] = (n_z - n_k)/V = 2 \cdot 10^{-3}/0,055 = 0,036 \text{ mol/dm}^3; \text{pOH} = 1,4; \text{pH} = 12,6.$$

f) Analitem jest kwas szczawiowy (etanodiowy).

g) Jeden z dwóch izomerów tego związku, które przedstawione są poniżej:



Najbardziej trwały kompleks zostanie utworzony, gdy szczawian będzie w formie całkowicie zdysocjowanej (ponieważ występuje wtedy silne oddziaływanie pomiędzy formalnymi ładunkami ujemnymi anionu szczawianowego i dodatnimi kationu Fe^{3+} , czyli w roztworze o odczynie zasadowym. Kompleks ma geometrię oktaedryczną.

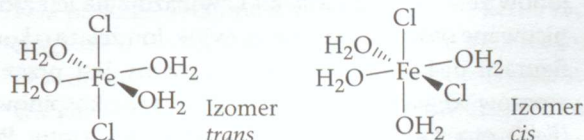


Zadanie 2

a) W reakcji żelaza z kwasem solnym powstaje chlorek żelaza(II). Zawartość żelaza w krystalicznym FeCl_2 oraz obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych świadczy o tym, że w związku A występują również cząsteczki wody. Ich liczbę można oszacować na podstawie zawartości żelaza zakładając, że wzór związku ma postać $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_x$.

$$\frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Cl}} + xM_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% = 28\%$$

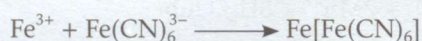
Jako rozwiązanie otrzymujemy $x = 4,04 \approx 4$, czyli związek A ma wzór $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Wynika stąd, że liczba koordynacyjna żelaza wynosi 6, co jest typową wartością dla kompleksów tego pierwiastka. Kompleks taki wykazuje izomerię geometryczną. Mogą tworzyć się izomery *trans* i *cis* zgodnie z poniższym rysunkiem:



- b) Jony żelaza(II) w reakcji z jonami CN^- tworzą bardzo trwałe aniony kompleksowe $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ o budowie oktaedrycznej. Zgodnie z teorią pola krystalicznego stany walencyjne $3d$ żelaza ulegają w nim rozszczepieniu na dwa podpoziomy: t_{2g} i e_g . Jony cyjankowe są ligandami silnie rozszczepiającymi, co prowadzi do konfiguracji $(t_{2g})^6(e_g)^0$. Wszystkie elektrony są sparowane i wypadkowy spin jest równy 0. W efekcie jon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ jest diamagnetyczny. Z kolei ligandy występujące w cząsteczce oktaedrycznego kompleksu $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (jony chlorkowe i woda) są ligandami słabo rozszczepiającymi, stąd jon Fe^{2+} zawiera cztery 4 niesparowane elektrony o zgodnych spinach. Moment magnetyczny (uwarunkowany wyłącznie spinem) wynosi $\sqrt{4(4+2)} \approx 4,9 \mu_B$ i związek A jest paramagnetykiem.
- c) W wyniku reakcji z wodą chlorową w środowisku kwasowym chlor utlenia związku żelaza(II) do żelaza(III). Reakcje zachodzą zgodnie z równaniami:



Po zmieszaniu otrzymanych roztworów wytrąca się osad trudnorozpuszczalnego związku żelaza(III) o wzorze $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, analogicznie do znanych reakcji wytrącania błękitu pruskiego i błękitu Turnbulla, zgodnie z równaniem:



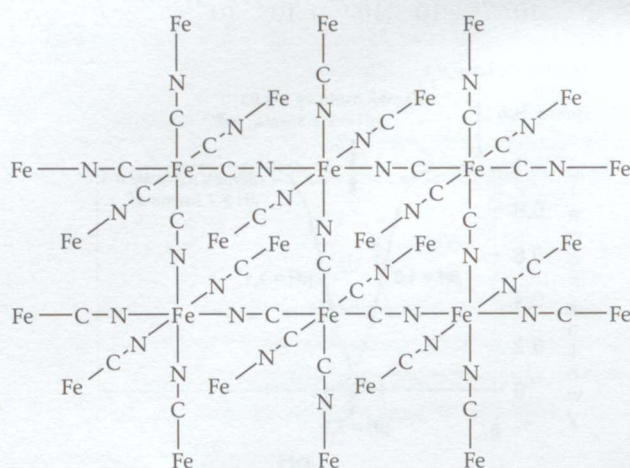
- d) Względnie niska temperatura rozkładu związku C świadczy o tym, że związek występuje w postaci uwodnionej, a obserwowany ubytek masy jest związany z procesem usuwania wody krystalizacyjnej:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{xM_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]} + xM_{\text{H}_2\text{O}}}. \text{ Stąd wynika, że } x = 4,00.$$

Ostatecznie wzór związku C ma postać:
 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- e) Związek C zawiera jony Fe^{3+} o liczbie koordynacyjnej 6, czyli o oktaedrycznym otoczeniu ligandowym. Ponieważ różnią się one momentem magnetycznym, muszą występować w dwóch możliwych formach, jako jony nisko- i wysokospinowe o konfiguracjach, odpowiednio: $(t_{2g})^5(e_g)^0$ i $(t_{2g})^3(e_g)^2$. Liczba niesparowanych elektronów w niskospinowej konfiguracji wynosi 1 zaś w wysokospinowej 5. W konsekwencji jony żelaza będą miały momenty magnetyczne równe, odpowiednio, $\sqrt{1(1+2)} \approx 1,7 \mu_B$ i $\sqrt{5(5+2)} \approx 5,9 \mu_B$.
- f) Różnice w wartościach momentów magnetycznych jonów żelaza(III) w związku C wskazują na ich zróżnicowane otoczenie koordynacyjne. Jon żelaza o konfiguracji niskospinowej (Fe^{LS}) otoczony jest przez 6 atomów węgla ligandów CN^- , a jon wysokospinowy (Fe^{HS}) otoczony jest sześcioma atomami azotu. Po-

wstaje w ten sposób regularna przestrzenna struktura, w której ligandy CN^- tworzą liniowe mostki łączące jony żelaza, podobna do struktury NaCl zawierającej jony Na^+ i Cl^- o oktaedrycznym otoczeniu. Atomy Fe^{LS} i Fe^{HS} tworzą dwie, przesunięte względem siebie podsieci regularne płasko scentrowane (typu F). Struktura związku jest analogiczna do struktury obserwowanej dla błękitu pruskiego i błękitu Turnbulla. Cząsteczki wody krystalizacyjnej zajmują pozycje w lukach w szkieletcie utworzonym przez połączone mostkami cyjankowymi jony żelaza.



- g) Odległości d_{hkl} pomiędzy płaszczyznami sieciowymi (hkl) w kryształach należących do układu regularnego można wyznaczyć korzystając z tzw. równania kwadratowego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

gdzie a oznacza parametr komórki elementarnej. Z drugiej strony kąt dyfrakcji 2θ (pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbitą”) związany jest z odległością międzypłaszczyznową równaniem Wulfa-Braggów:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin \theta},$$

gdzie λ oznacza długość fali. Uwzględniając te warunki występowania refleksów dla sieci typu F można wyznaczyć wskaźniki pierwszych czterech refleksów na dyfraktogramie: są to kolejno refleksy (111) , (200) , (220) i (311) . Wynika stąd, że dwa intensywne refleksy na dyfraktogramie proszkowym odpowiadają płaszczyznom (200) i (220) .

$$d_{200} = \frac{1,5406}{2\sin(17,34/2)} = 5,110 \text{ \AA} \text{ oraz}$$

$$d_{220} = \frac{1,5406}{2\sin(24,62/2)} = 3,613 \text{ \AA}$$

Obliczone na tej podstawie wartości parametru a są zgodne i wynoszą odpowiednio: $a = 2 \cdot d_{200} = 10,22 \text{ \AA}$ i $a = \sqrt{8} \cdot d_{220} = 10,22 \text{ \AA}$.

Znając parametr a można wyznaczyć odległość pomiędzy sąsiednimi atomami Fe^{LS} i Fe^{HS} , która wynosi $a/2 = 5,11 \text{ \AA}$.

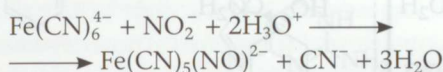
h) W jonie kompleksowym $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ stosunkowo łatwo można podstawić jedną z grup cyjankowych innymi ligandami z zachowaniem liczby koordynacyjnej 6. W wyniku reakcji zachodzącej w środowisku kwasowym z azotanem(III) sodu, następuje wymiana ligandów i powstaje anion pentacyjano-nitrozyłozelazianowy(II), popularnie zwany jonem nitroprusydkowym (anion K).

Wniosek ten jest zgodny z obliczonym stosunkiem molowym:

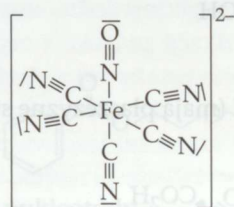
$$\text{Fe} : \text{C} : \text{N} = \frac{18,74}{M_{\text{Fe}}} : \frac{20,16}{M_{\text{C}}} : \frac{28,21}{M_{\text{N}}} = 1 : 5 : 6$$

oraz właściwościami związku podanymi w zadaniu. Ilości Fe, C i N odpowiadają zawartości tych pierwiastków w uwodnionej soli sodowej o wzorze $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Reakcja zachodzi więc zgodnie z równaniem:



i) Związek **D** jest diamagnetyczny, co dowodzi, że znajduje się w nim jon Fe^{2+} w konfiguracji niskospinowej. Ładunek anionu $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$ wskazuje, że występują w nim ligandy NO^+ , izoelektronowe z ligandami CN^- . Wzór elektronowy anionu można przedstawić następująco:



Zadanie 3

$$\text{a)} K_1 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right); K_2 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right)^{-1} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \right)^2$$

$$\text{b)} \Delta H^0 = -393,5 - 592,0 + 1220,1 = 234,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = 218,8 + 55,4 - 97,0 = 177,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^0(1153,1\text{K}) = \Delta H^0 - T\Delta S^0 =$$

$$= 234600 - 1153,1 \cdot 177,2 = 30,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_1 = \exp(-\Delta G^0/RT) = 0,0424$$

c) Z warunku równowagi wynika, że $p_{\text{CO}_2} = p^0 K_1 = 0,0424 \text{ bar} = 4240 \text{ Pa}$

Jeśli całkowite ciśnienie w stanie równowagi wynosi $p = 23998 \text{ Pa}$, to $p_{\text{CO}} = p - p_{\text{CO}_2} = 23998 - 4240 = 19758 \text{ Pa}$

$$K_2 = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \right)^{-1} \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0} \right)^2 =$$

$$= (100000/4240) \cdot (19758/100000)^2 = 0,921$$

$$\text{d)} n_{\text{CO}} = (p_{\text{CO}}V)/(RT) = (19758 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3})/(8,314 \cdot 1153,1) = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

$$n_{\text{CO}_2} = (p_{\text{CO}_2}V)/(RT) = (4240 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3})/(8,314 \cdot 1153,1) = 6,64 \cdot 10^{-4} \text{ mola}$$

$$\Delta n_{\text{C}} = n_{\text{CO}}/2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol węgla ubyło}$$

$$\text{tak więc pozostało} = 8,33 \cdot 10^{-2} - 1,55 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mola węgla; } n_{\text{C}} = 8,18 \cdot 10^{-2} \text{ mola}$$

Ilości związków strontu można obliczyć na podstawie liczby moli utworzonego CO_2 .

W reaktorze jest $6,64 \cdot 10^{-4} \text{ mola CO}_2$, przy czym $n_{\text{CO}}/2 = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mola CO}_2$ ubyło w reakcji (2). Tak więc w reakcji (1) utworzyło się $6,64 \cdot 10^{-4} + 1,55 \cdot 10^{-3} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mola CO}_2$.

$$n_{\text{SrO}} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ mola}$$

$$n_{\text{SrCO}_3} = 2,03 \cdot 10^{-2} - 2,21 \cdot 10^{-3} = 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ mola}$$

e) Liczba moli CO_2 , które powstałyby, gdyby w układzie nie zachodziła reakcja (2), jest równa początkowej liczbie moli SrCO_3 . W wyniku reakcji (2) część CO_2 ulega przemianie w CO z tym, że z jednej cząsteczki CO_2 powstają dwie cząsteczki CO . Na podstawie stechiometrii reakcji możemy więc zapisać, że w momencie kiedy cały SrCO_3 ulegnie rozkładowi, musi być spełnione równanie:

$$n_{\text{SrCO}_3(0)} = n_{\text{CO}_2} + 0,5n_{\text{CO}}$$

Liczbę moli CO_2 oraz CO można wyrazić za pomocą równania stanu gazu doskonałego, w związku z czym:

$$n_{\text{SrCO}_3(0)} = \frac{p_{\text{CO}_2}V}{RT} + \frac{0,5p_{\text{CO}}V}{RT} = \frac{V(p_{\text{CO}_2} + 0,5p_{\text{CO}})}{RT}$$

$$V = \frac{n_{\text{SrCO}_3(0)}RT}{p_{\text{CO}_2} + 0,5p_{\text{CO}}} = \frac{0,0203 \cdot 8,314 \cdot 1153,1}{4240 + 0,5 \cdot 19758} = 13,8 \text{ dm}^3$$

f) Usunięcie węgla wyklucza przesuwanie równowagi reakcji (2) w prawo. Wprowadzenie CO_2 powoduje wzrost ciśnienia cząstkowego tego reagenta w układzie i wymusza przesuwanie równowagi reakcji (1) w lewo, co powoduje jednocześnie obniżanie ciśnienia CO_2 . Wartość równowagowa – 4240 Pa nie zostaje osiągnięta, gdyż w układzie jest za mało SrO w stosunku do CO_2 . W stanie równowagi nie będzie w układzie SrO , natomiast odtworzy się wyjściowa ilość $\text{SrCO}_3 = 0,0203 \text{ mola}$.

Obliczenie może być także wykonane poprzez wyznaczenie wartości liczby postępu reakcji ξ (patrz tabela poniżej). Z definicji $n_i^r = n_i^0 + \nu_i \xi$ (n_i^r – liczba moli reagenta w stanie równowagi, n_i^0 – liczba moli reagenta w momencie początkowym, ν_i – współczynnik stechiometryczny reagenta, zgodnie z konwencją IUPAC ujemny dla substratów, dodatni dla produktów).

wzór	n_i^0	n_i^r
SrCO_3	0,01811	0,01811 - ζ
SrO	0,00221	0,00221 + ζ
CO_2	0,01066	0,01066 + ζ

Wiedząc, że w stałej temperaturze ciśnienie równowagowe p_{CO_2} nie zmieni się, wartość ζ można obliczyć z równania stanu:

$$p_{\text{CO}_2}V = (0,00166 + \zeta) RT$$

$$\zeta = (4220 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}) / (8,314 \cdot 1153,1) - 0,01066 = -0,01 \text{ mola}$$

Po podstawieniu tej wartości ζ , uzyskano ujemną (nie-realną fizycznie) wartość liczby moli SrO . Liczba moli SrO determinuje przebieg reakcji. Stąd w stanie końcowym liczba moli $\text{SrO} = 0$, liczba moli $\text{SrCO}_3 = 0,0203$.

Uwaga: usunięcie węgla i wprowadzenie CO_2 mogło spowodować przesunięcie równowagi reakcji (2) w lewo prowadząc do wytworzenia pewnej dodatkowej ilości CO_2 . Nie ma to jednak wpływu na wynik, gdyż liczba moli SrO jest tu czynnikiem ograniczającym przebieg reakcji (1).

Zadanie 4

a) Wzór sumaryczny **X**: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$

Liczba atomów węgla w **X**: $(192 \text{ g/mol} \cdot 0,4375) / 12 \text{ g/mol} = 7$.

X zawiera jeszcze wodór i tlen, które razem stanowią 108 g/mol masy tego związku ($192 \text{ g/mol} - 12 \text{ g/mol} \cdot 7$). Przy założeniu maksymalnej zawartości tlenu (sześć atomów) pozostaje jeszcze 12 atomów wodoru. W przypadku niższej zawartości tlenu uzyskujemy błędne rozwiązania z nadmierną zawartością wodoru.

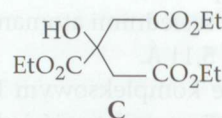
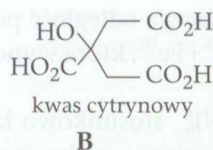
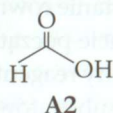
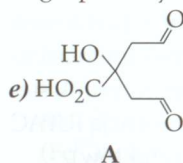
b) Jedna grupa karboksylowa i cztery grupy hydroksylowe ($\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\text{CO}_2\text{H}$) – ustalono na podstawie reakcji z udziałem **X**, **D** i **E** (reakcja z metanolem oraz bezwodnikiem octowym), ponadto odczyn **X** w wodzie wskazuje na obecność grupy karboksylowej.

Reakcja, w której powstaje **F** sugeruje obecność fragmentu diolu wicynalnego.

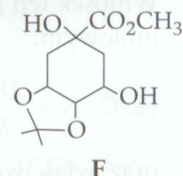
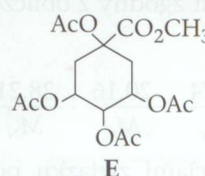
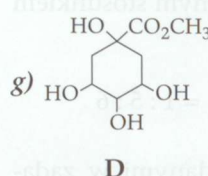
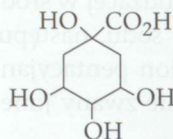
X to związek cykliczny: zawiera pięć grup funkcyjnych oraz fragment C_6H_7 ; brak jest wiązań $\text{C}=\text{C}$, ponieważ nie odbarwia wody bromowej.

c) **A**: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$, ubytek masy molowej (32 g/mol) sugeruje usunięcie fragmentu CH_4O . Ponadto w reakcji z NaIO_4 powstaje kwas mrówkowy (**A2**, 46 g/mol).

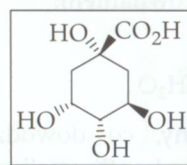
d) **B**: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, wzrost masy molowej w reakcji utleniania o 32 g/mol sugeruje wprowadzenie dwóch atomów tlenu, jedyna możliwość to utlenienie dwóch grup formylowych do karboksylowych.



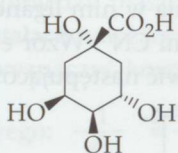
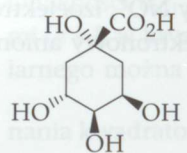
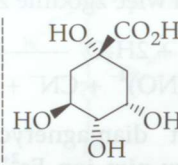
f) Związek **X** (bez uwzględnienia stereochemii)



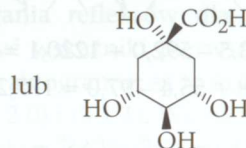
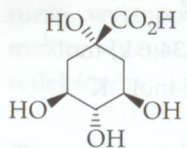
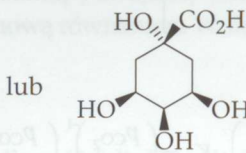
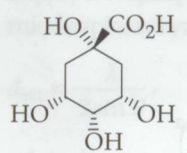
h) Warunki zadania spełniają cztery chiralne związki **X**. Z kory chinowej wyizolowano kwas D-chinowy



kwas D-chinowy



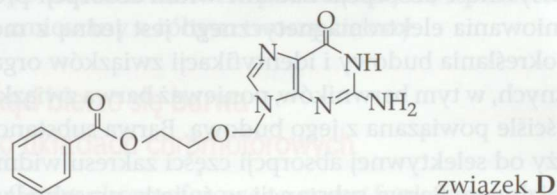
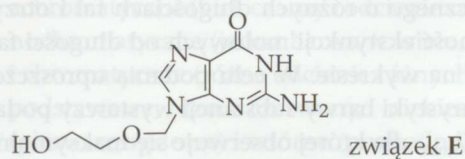
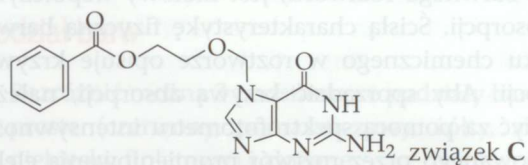
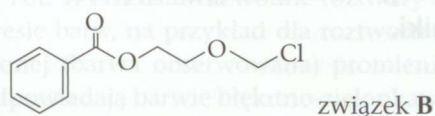
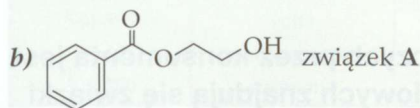
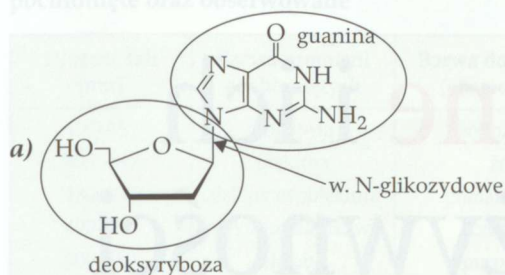
i) Możliwe achiralne izomery **X** (mają płaszczyznę symetrii)



j) **X** chiralny (**h**) – 7 sygnałów (wszystkie atomy węgla różnią się otoczeniem chemicznym)

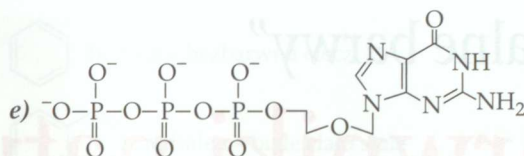
X achiralny (**i**) – 5 sygnałów (równocenne grupy CH_2 i dwie grupy CHOH ; mają to samo otoczenie chemiczne).

Zadanie 5



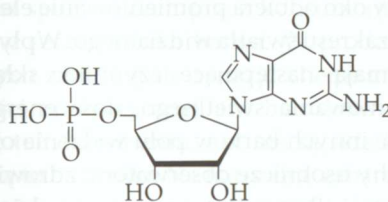
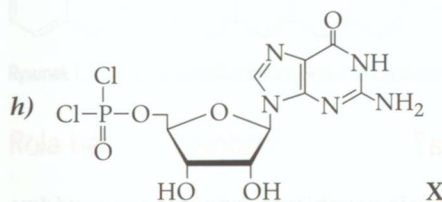
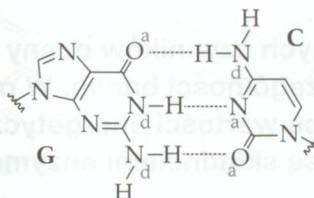
c) nukleotydy

d) Brak toksyczności wynika z faktu, że do aktywacji proleku dochodzi jedynie w komórkach zainfekowanych, gdyż tylko tam jest kinaza (wirusowa) zdolna do fosforylacji acyklowiru. Dodatkowo, po ufosforylowaniu silnie polarny związek nie jest już w stanie przeniknąć przez ścianę komórkową do zdrowych komórek i zostaje uwięziony w zainfekowanej komórce.



f) Replikacja DNA. Acyklowir nie posiada grupy 3' hydroksylowej niezbędnej do przyłączenia kolejnego nukleotydu.

g) W parze GC tworzą się 3 wiązania wodorowe.



W reakcji z reagentem fosforylującym wymagający przestrzennie jest addukt POCl_3 i fosforanu trimetylu. Powstaje niemal wyłącznie produkt 5' fosforylowany, gdyż w substracie grupa 5' jest to jedyna pierwszorzędowa grupa hydroksylowa, która jest mniej przestrzennie zabudowana niż inne grupy hydroksylowe (drugorzędowe grupy 2' i 3').

Autorzy zadań: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Janusz Zachara, zadanie 3 – Tomasz Kliś, zadanie 4 – Piotr Kwiatkowski, zadanie 5 – Jacek Jemielity, zadania laboratoryjne – Stanisław Kuś.

W następnych numerach:

- Doświadczalne badanie roli napięcia powierzchniowego cieczy
- Złoto i woda królewska
- Zadania laboratoryjne III etapu Krajowej Olimpiady Chemicznej
- Recenzja książki *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*

„Jadalne barwy”

Barwniki naturalne i ich zastosowanie w żywności

Jednym z ważniejszych czynników oceny produktów spożywczych przez konsumenta jest ich wygląd, a w szczególności barwa. W produktach żywnościowych znajdują się związki chemiczne niemające wartości energetycznej ani budulcowej, nie zalicza ich się też do witamin, ani nie są składnikami enzymów – są to barwniki.

Joanna Kurek

Co to jest barwa?

Barwa to wrażenie psychiczne wywołane w mózgu ludzi i zwierząt, gdy oko odbiera promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła widzialnego. Wpływ na to wrażenie mają następujące czynniki: skład widmowy promieniowania świetlnego, ilość energii świetlnej, obecność innych barw w polu widzenia obserwatora oraz cechy osobnicze obserwatora: zdrowie, samopoczucie, nastroj. Barwa jest postrzegana dzięki komórkom światłoczułym w siatkówce oka: pręcikom, które są wrażliwe na stopień jasności i czopkom, których 3 rodzaje są wrażliwe na inny zakres barwy: niebieskiej, zielonej, czerwonej. Odmienna ilość poszczególnych rodzajów czopków u różnych ludzi powoduje różny stopień wrażliwości na konkretną barwę.

Charakterystyka barwności substancji nie jest ograniczona tylko do podania koloru zależnego od długości fali pochłoniętego światła, ale także istotna jest intensywność barwy substancji, której miarą (w przy-

padku barwnego roztworu) jest molowy współczynnik absorpcji. Ścisłą charakterystykę fizyczną barwy związku chemicznego w roztworze opisuje krzywa absorpcji. Aby sporządzić krzywą absorpcji, należy zmierzyć za pomocą spektrofotometru intensywność absorbowanego przez roztwór promieniowania elektromagnetycznego o różnych długościach fal i otrzymaną zależność ekstynkcji molowych od długości fali przedstawić na wykresie. W celu podania uproszczonej charakterystyki barwy substancji wystarczy podać długość fali λ_{\max} , dla której obserwuje się maksymalną intensywność absorpcji. Badanie widm absorpcji promieniowania elektromagnetycznego jest jedną z metod określania budowy i identyfikacji związków organicznych, w tym barwników, ponieważ barwa związku jest ściśle powiązana z jego budową. Barwa substancji zależy od selektywnej absorpcji części zakresu widma widzialnego. Barwa substancji w świetle przechodzącym stanowi zawsze barwę dopełniającą do barwy promieni zaabsorbowanych przez tę substancję. Poniżej w tabeli 1. podano długość fali części widma widzialnego, odpowiadające im barwy promieni pochłoniętych i barwy dopełniające.



Fot. 1. Roztwory o różnorodnym zabarwieniu

Tabela. 1. Długość fali oraz odpowiadające jej barwy pochłonięte oraz obserwowane

Długość fali [nm]	Barwa promieni pochłoniętych	Barwa dopełniająca (obserwowana)
400–435	fioletowa	żółtozielona
435–480	błękitna	żółta
480–490	zielonkawobłękitna	pomarańczowa
490–500	błękitnozielonkawa	czerwona
500–560	zielona	purpurowa
560–580	żółtozielona	fioletowa
580–595	żółta	błękitna
595–605	pomarańczowa	zielonkawobłękitna
605–750	czerwona	błękitnozielona

Fot. 1. Przedstawia wodne roztwory o szerokim zakresie barw, na przykład dla roztworu o barwie czerwonej (barwa obserwowana) promienie pochłonięte odpowiadają barwie błękitno-zielonkawej.

Podział barw

Rozróżnić można 3 podstawowe podziały barw:

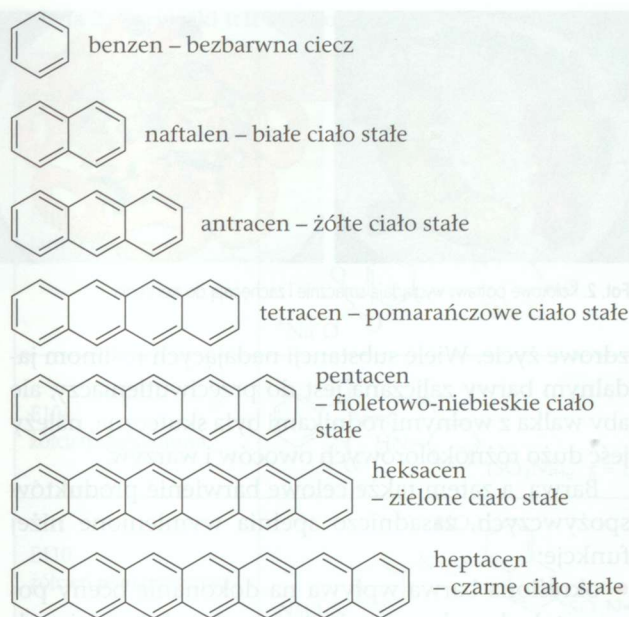
- proste (czerwony, pomarańczowy, żółty, zielony, niebieski, fioletowy) i złożone
- achromatyczne (biel, czarny i odcienie szarości), monochromatyczne (jedna barwa w wielu odcieniach) i chromatyczne (różne odcienie różnych barw)
- podstawowe, tzn. czerwony, niebieski i żółty (pierwszorzędowe) i wtórne (pochodne) – powstałe po zmieszaniu barw podstawowych, np. niebieski zmieszany z żółtym tworzy zielony

Skąd bierze się barwa

– o układach chromoforowych

Grupy chromoforowe to grupy funkcyjne w związkach organicznych odznaczające się określonym układem sprzężonych wiązań podwójnych. Jednym z najprostszych przykładów jest benzen i jego pochodne powstające przez „dodanie” kolejnego pierścienia (rys. 1).

Poza wiązaniem podwójnym łączącym poszczególne atomy węgla w cząsteczkach związków barwnych istnieją także połączenia z innymi atomami, np. azotem, tlenem. Układy takie przedstawiono poniżej opisując różne grupy naturalnych barwników, które w składzie pierwiastkowym, oprócz węgla i wodoru, zawierają tlen i/lub azot. Atomy tych pierwiastków posiadają jedną lub dwie nieczynne pary elektronowe, które z sąsiadującymi wiązaniami podwójnymi mogą tworzyć sprzężony układ wiązań podwójnych, przez co związki te są barwne. Atom azotu często łączy się z innymi trzema wiązaniami i posiada jedną nieczynną parę elektronów tworząc sprzężone układy, między innymi w cząsteczkach chlorofili opisanych poniżej.



Rysunek 1. Zmiana zabarwienia substancji wraz z ilością sprzężonych wiązań podwójnych

Rola barw w żywności

Jednym z ważniejszych czynników oceny produktów spożywczych przez konsumenta jest ich wygląd, a w szczególności barwa. W produktach żywnościowych znajdują się związki chemiczne niemające wartości energetycznej ani budulcowej, nie zalicza ich się też do witamin, ani nie są składnikami enzymów – są to barwniki. Na naturalne zabarwienie produktów spożywczych ma wpływ wiele czynników: stopień dojrzałości warzyw czy owoców, sposób ich przygotowania (surowe, gotowane na parze, gotowane w wodzie, smażone), przy czym barwa doskonale informuje o jakości danego produktu spożywczego. Mające miejsce wcześniej barwienie żywności barwnikami naturalnymi, a później sztucznymi wynika z potrzeby odczuwania przez konsumentów kontrastowych efektów wizualnych. Barwienie sprzyja utrzymywaniu się, a często nawet rozwijaniu nieprawidłowych nawyków żywieniowych zwłaszcza u dzieci. Przez wiele lat w barwieniu żywności przeważały względy ekonomiczne, jednak okazało się, że wiele barwników sztucznych trzeba wycofać z użycia ze względu na szkodliwe działanie na organizm człowieka.

Naturalna zdrowa żywność przesycona jest kolorami, warzywa i owoce przyciągają wzrok i poza kolorem kryją w sobie dużą gamę cennych składników odżywczych, takich jak: witaminy, makroelementy i mikroelementy. Substancje zawarte w roślinach jadalnych decydują o ich smaku, zapachu i kolorze. „Bogata paleta barw na talerzu zwiększa jego wartość odżywczą”, jak píše dr David Heber książce o żywieniu „Kolorowa dieta”. W myśl japońskich naukowców urozmaicona kolorystycznie dieta powinna nam zapewnić nawet dłuższe



Fot. 2. Kolorowe potrawy wyglądają smacznie i zachęcają do zjedzenia

zdrowe życie. Wiele substancji nadających roślinom jadalnym barwy zaliczana jest do przeciwutleniaczy, ale aby walka z wolnymi rodnikami była skuteczna, należy jeść dużo różnokolorowych owoców i warzyw.

Barwa, a zatem także celowe barwienie produktów spożywczych, zasadniczo spełnia wymienione niżej funkcje:

- określona barwa wpływa na dokonanie oceny pozostałych cech organoleptycznych, gdyż na jej podstawie konsument spodziewa się odpowiedniego smaku i zapachu potrawy,
- dla znanego zabarwienia konkretnego produktu spożywczego, odpowiednio intensywna jego barwa zachęca do spożycia, a zabarwienie nietypowe zniechęca,
- ostrzega przez spożyciem produktu zepsutego
- prawidłowa barwa produktu żywnościowego uczy konsumenta kojarzenia z nią jego odpowiedniego smaku i zapachu
- uatrakcyjnienie spożywanego pokarmu
- przywrócenie bądź nadanie barwy produktom spożywczym, które ją utraciły w wyniku mrożenia czy ogrzewania. Fot. 2. Przedstawia różnorodne dania o różnorodnych kontrastujących barwach, które wywołują odczucie chęci ich spożycia

Barwniki w żywności i ich podział

Barwniki stosowane są w następujących kategoriach produktów spożywczych: produkty mleczne i ich analogi, tłuszcze i oleje, emulsje olejowe i tłuszczowe, lody, warzywa i owoce, wyroby cukiernicze, zboża i produkty zbożowe, wyroby piekarskie, mięso, ryby i produkty rybołówstwa, jaja i produkty jajeczne.

W grupie barwników naturalnych i identycznych z naturalnymi stosowanymi do barwienia żywności wyróżnić należy: karotenoidy (i ich podgrupę – ksantofile), barwniki flawonoidowe, porfirynewe, betalainy, kurkumę oraz karmel. Naturalne barwniki odznaczają się mniejszą trwałością, są wrażliwe na światło, temperaturę i czynniki utleniające. Barwniki identyczne z naturalnymi to odpowiedniki naturalnych, otrzymane w wyniku syntezy chemicznej.

Syntetyczne (sztuczne) organiczne i nieorganiczne barwniki są rozpuszczalne w wodzie, odporne na dzia-

łanie światła, temperatury i związków utleniających. Cechy te powodują, że w praktyce dają lepsze efekty w zastosowaniu do żywności niż barwniki naturalne. Wybarwienie jest stosowane między innymi w cukiernictwie (kremy, ciasta, galaretki, polewy, lukry), do konserw owocowych i warzywnych, do napojów bezalkoholowych i alkoholowych, produktów mleczarskich czy do kisielu i budyniu.

Drugi podział barwników spożywczych rozróżnia je ze względu na rozpuszczalność: rozpuszczalne w wodzie (betalainy, antocyjany, flawonoidy) oraz rozpuszczalne w tłuszczach czy rozpuszczalnikach organicznych niemieszających się z wodą (karoteny, luteina, likopen, chlorofile, ksantofile).

Barwników nie wolno stosować do ukrywania wad produktu spożywczego bądź jego złej jakości, nie barwi się też żywności nieprzetworzonej oraz mleka, śmietany, mąki, serów twardych, miodu pszczelego, czekolady, kakao, mas czekoladopodobnych, olejów jadalnych, cukrów, nektarów owocowych.

Przepisy regulujące wprowadzanie barwników do żywności

Dodatki do żywności (barwniki, substancje aromatyczne, substancje konserwujące, przeciwutleniacze, kwasy, zasady i sole, substancje emulgujące i stabilizujące oraz zagęszczające, wzmacniające smak i zapach, substancje słodzące) w systemie międzynarodowym oznaczone są symbolem INS (*International Numbering System*). Ponadto przed numerem każdej substancji dopisywana jest litera E, co oznacza, że jest ona dozwolona do stosowania w krajach Unii Europejskiej (EU). Barwnikom odpowiadają oznaczenia E100–E180. Ponadto stosowanie wszelkich dodatków do żywności, włączając barwniki, regulowane jest stosownymi rozporządzeniami Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) oraz Rozporządzeniem Ministra Zdrowia, wydanymi i aktualizowanymi w ciągu ostatnich lat.

Badanie Southampton 2007 (Wielka Brytania)

Stosowanie różnorodnych substancji barwiących w produktach spożywczych stało się też interesujące ze względu na to, jak są one metabolizowane w ukła-

dzie pokarmowym człowieka, z uwzględnieniem w szczególności barwników sztucznych. W 1936 roku odkryto, że żółcień masłowa wykazuje właściwości rakotwórcze, co spowodowało, że podjęto dalsze badania nad metabolizmem sztucznych barwników z ugrupowaniem azowym Ar-N=N-Ar. Barwniki te ulegają w ustroju redukcji do aromatycznych amin, np. niektóre do 4-metyloaminoazobenzenu o działaniu silnie rakotwórczym. Wyniki te spowodowały wycofanie wielu barwników i w użyciu pozostawiono tylko te, które nie budzą zastrzeżeń toksykologicznych. Obecnie w Polsce do obiegu dopuszczone są barwniki sztuczne z ugrupowaniem azowym o symbolach: E110, E122, E124 i E151.

Kolejną przesłanką była obserwacja dzieci po spożyciu bardzo kolorowych smakołyków (cukierków, gum, żelków czy pianek), co powodowało u nich duże pobudzenie, gadatliwość czy niepokój. Obserwacje te skłoniły do przeprowadzenia badań (Southampton, 2007, Wielka Brytania) nad wpływem stosowania najczęściej używanych sztucznych barwników. Dotyczyło to w szczególności stosowania 6 barwników sztucznych w żywności i ich oddziaływania na dzieci: E102: tartrazyny, E104: żółcień chinolinowej, E110: żółcień pomarańczowej FCF, E122: azorubiny, E124: czerwieni koszenilowej A, E129: czerwieni Allura.

Wykazano, że barwniki te rzeczywiście wpływają na wystąpienie u dzieci nadaktywności, zarówno w grupie wiekowej 3 lat, jak i 8-9 lat, objawiającej się problemami z koncentracją, gadatliwością, impulsywnością, niepokojem i nadpobudliwością ruchową. W konsekwencji nie wszystkie sztuczne barwniki zostały dopuszczone do stosowania w różnych krajach. Część wcześniej stosowanych barwników o udowodnionym niekorzystnym działaniu na organizm człowieka wycofano z użycia.

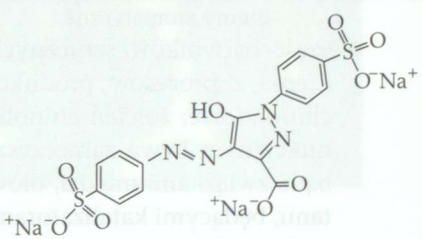
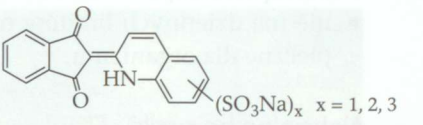
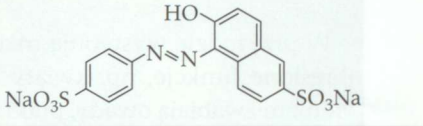
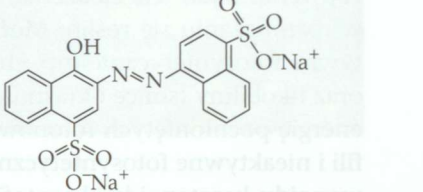
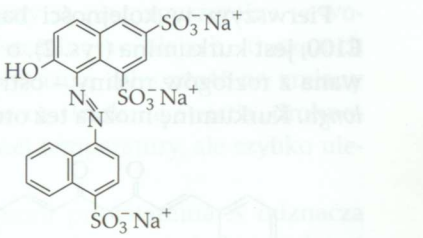
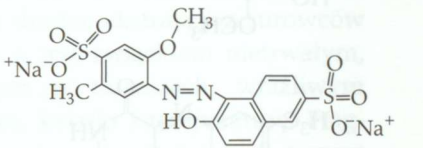
W przypadku zastosowania wyżej wymienionych barwników, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008, od lipca 2010 producenci są zobowiązani do zamieszczania na opakowaniu ostrzeżenia: „może mieć szkodliwy wpływ na aktywność i skupienie uwagi u dzieci”.

W tabeli 2 zestawiono sztuczne barwniki, będące przedmiotem tzw. badania Southampton i ich wzory chemiczne. Jak można zauważyć, pięć z sześciu zawiera w cząsteczce ugrupowanie azowe R-N=N-R.

ADI – akceptowane dzienne pobranie

Akceptowane dzienne pobranie (ADI) to ilość substancji (mg/kg masy ciała człowieka na dzień), która może być pobierana przez człowieka ze wszystkich źródeł przez całe życie bez szkody dla zdrowia. Mając na uwadze zdrowie konsumenta, zawartość barwników posiadających wyznaczone ADI podlega ograniczeniom jako dodatek do żywności.

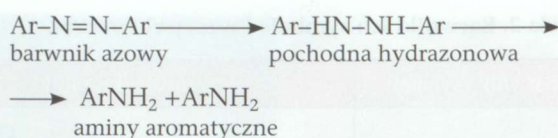
Tabela 2. Barwniki ich symbole i wzory chemiczne

Barwnik i symbol	Wzór strukturalny
E102 tartrazyna	
E104 żółcień chinolinowa	
E110 żółcień pomarańczowa	
E122 azorubina	
E124 czerwień koszenilowa A	
E129 czerwień Allura	

Skąd zainteresowanie barwnikami naturalnymi?

Utrzymujące się zainteresowanie barwnikami naturalnymi wynika z następujących przesłanek:

- braku (jak dotąd) doniesień o ich jakiegokolwiek szkodliwości dla organizmu człowieka,
- niewywoływania reakcji alergicznych,
- niewywoływania pobudzenia, nerwowości u dzieci, w przeciwieństwie do badanych barwników sztucznych: E102, E104, E110, E122, E124 i E129.
- dobrej tolerancji przez układ pokarmowy człowieka,
- w procesie trawienia nie powstają szkodliwe metabolity, tak jak w przypadku barwników sztucznych z ugrupowaniem azowym (aminy aromatyczne o działaniu nowotworowym)

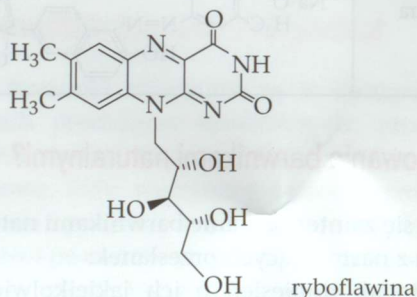
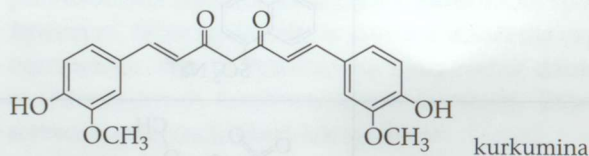


- część barwników sztucznych zawiera zanieczyszczenia z procesów produkcyjnych, np. barwniki chinolinowe; żółcień chinolinowa w procesie produkcyjnym bywa zanieczyszczona β -naftyloaminą bądź związkami miedzi, ołowiu, selenu, cynku, tytanu, będącymi katalizatorami stosowanymi w procesie produkcji,
- nie ma dziennych limitów na ich spożycie, są bezpieczne dla organizmu.

Naturalne barwniki „E”

W przyrodzie występują różne barwniki i spełniają określone funkcje, np. kwiaty i owoce swoim zabarwieniem zwabiają owady, ptaki i inne zwierzęta w celu zapylenia bądź ich zjedzenia, co ma kluczową rolę w rozmnażaniu się roślin. Można je podzielić na aktywne fotosyntetycznie (np. chlorofil typu a, b, c i d) oraz fikobiliny (sinice i krasnorosty), które przekazują energię pochłoniętych fotonów do cząsteczek chlorofilu i nieaktywne fotosyntetycznie (np. antocyjany, flawonoidy, karotenoidy i ksantofil).

Pierwszym w kolejności barwnikiem, o symbolu E100, jest kurkumina (rys. 2), o barwie żółtej, pozyskiwana z rozłogów rośliny – ostryżu długiego *Curcuma longa*. Kurkuminę można też otrzymać syntetycznie.



Rys. 2. Budowa cząsteczek kurkuminy i ryboflawiny

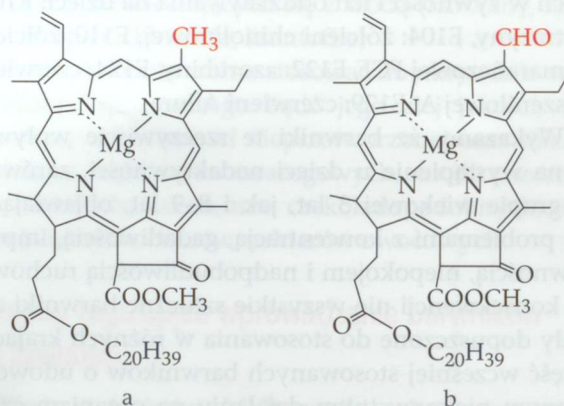
Ryboflawina (E101), czyli inaczej witamina B₂ (rys. 2), jest również naturalnym jasnożółtym barwnikiem, który można stosować bez ograniczeń. Witamina B₂ odgrywa ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu narządu wzroku, jej brak może wywołać światłowstręt, a ponadto jest ona niezbędna do prawidłowego funkcjonowania zarówno ośrodkowego, jak i obwodowego układu nerwowego oraz systemu odpornościowego organizmu.

Szczególnie dobrym źródłem ryboflawiny są: mięso oraz wędliny wieprzowe i drobiowe, wątroba, fasola, mleko, sery żółte, jaja.

Koszenila E120 to czerwony barwnik pochodzenia zwierzęcego, gdyż otrzymywana jest z owadów – czerwca kaktusowego *Dactylopius coccus cacti*.

Chlorofile E140 i ich pochodne E141

Kolejne naturalne barwniki, które omówimy, to zielono-niebieskie chlorofile i chlorofiliny (E140), pozyskiwane głównie z roślin, takich jak szpinak czy lucerna. E141 to kompleksy chlorofilu i chlorofiliny, w których zamiast jonów magnezowych znajdują się jony miedzi(II), co zapewnia tym połączeniom większą trwałość. Obydwa rodzaje chlorofilu absorbują wydajnie światło czerwone i niebieskie, a zatem w świetle odbitym od nich przeważa kolor zielony. Przyłączenie jonu Mg²⁺ do protoporfiryny jest jednym z ostatnich etapów biosyntezy chlorofilów. Rozróżniamy (w przypadku roślin zielonych) dwa rodzaje: chlorofil a (jasnozielony) i b (ciemnozielony) a ich wzory przedstawiono na rysunku 3.

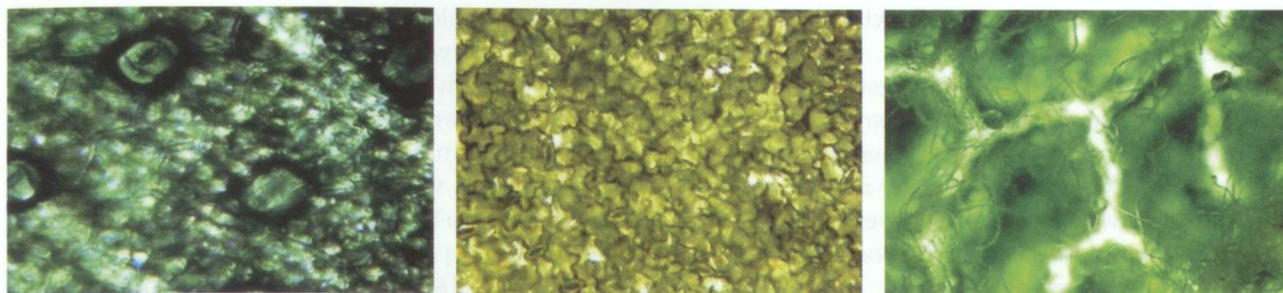


Rys. 3. Budowa cząsteczek chlorofilu a i b

Te zielone porfiryne barwniki są rozpuszczalne w tłuszczach, łatwo ulegają przemianom, szczególnie po denaturacji białka chloroplastyny, z którym występują w kompleksach w chloroplastach. Fotografia 3 przedstawia zdjęcia mikroskopowe różnych liści; można na nich zaobserwować kilka odcieni barwy zielonej, co spowodowane jest różną zawartością chlorofilu a i b.

Karmel E150a

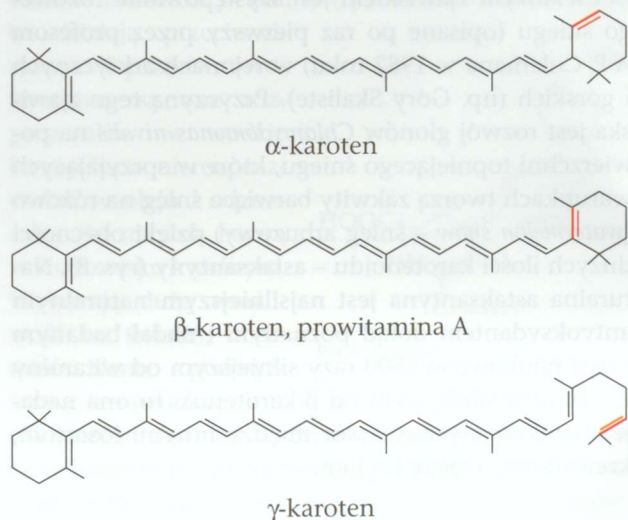
Naturalnym barwnikiem koloru brązowego jest karmel E150a, otrzymywany w wyniku obróbki termicznej sacharozy lub syropu skrobiowego (bez kwasów lub zasad), nadający barwionym materiałom silny czerwono-brunatny kolor, jest przy tym substancją lekko słodzącą. Stosowany jest do wyrobów ciastkarskich i cukierniczych, przetworów owocowo-warzywnych napojów bezalkoholowych i mlecznych.



Fot. 3. Widok mikroskopowy – różne odcienie barwy zielonej liści: trzykrotki, astra i melisy

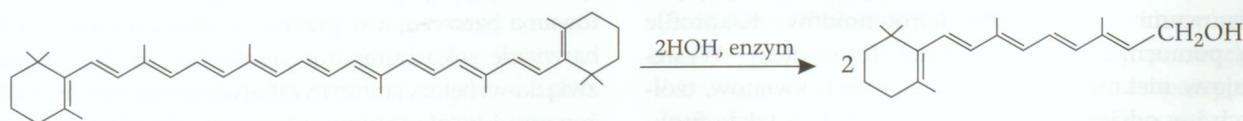
Karotenoidy E160

Tetraterpeny – zbudowane z ośmiu reszt izoprenowych (C_{40}) – są rozpowszechnione w świecie roślinnym. Ich ważnym przedstawicielem są karotenoidy (pigmenty o barwie żółtej, pomarańczowej lub czerwonej). Karoten wyodrębniony z karotki w 1831 roku z jednej z odmian marchwi – karotki (*Daucus carota*), jest mieszaniną trzech izomerycznych węglowodorów nienasyconych: odmiany α – (ciemnoczerwonej), β – (czerwonobrazowej) i γ – (fioletowej) (rys. 4). Wiele z karotenoidów odznacza się właściwościami przeciwutleniającymi, przeciwnowotworowymi i przeciwmiażdżycowymi. Zdjęcie (fot. 4) przedstawia obraz mikroskopowy korzenia marchwi. Można zaobserwować zróżnicowane przestrzennie rozmieszczenie barwnika.

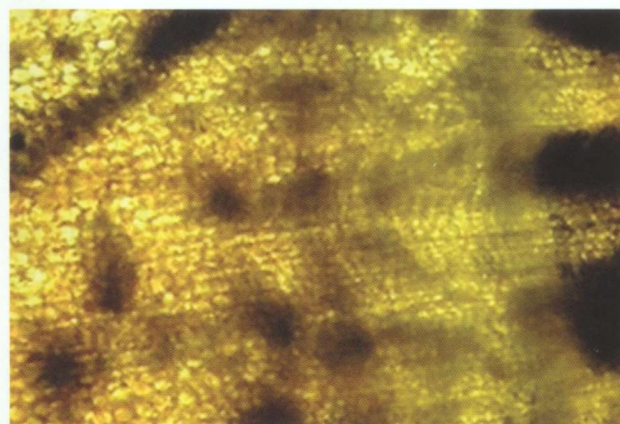


Rys. 4. Izomeryczne struktury karotenu

Przemysłowo poszczególne karoteny otrzymuje się z następujących źródeł: α -karoten – z marchwi, β -karoten – z oleju z palmy czerwonej, a γ -karoten –



Rys. 5. Przekształcenie β -karotenu do witaminy A pod wpływem enzymów



Fot. 4. Zdjęcie mikroskopowe korzenia marchwi

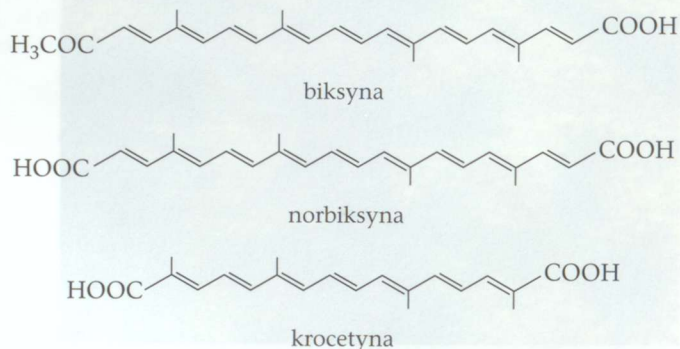
z liści konwalii. Karoteny są nierozpuszczalne w wodzie, a dobrze rozpuszczalne w olejach, tłuszczach i heksanie, ponadto wykazują odporność na zmiany pH, ale nie są odporne na działanie światła, drobnoustrojów i podwyższonej temperatury, ale szybko ulegają utlenieniu.

β -karoten (E160a), czyli prowitamina A odznacza się słoneczno-żółto-pomarańczowym kolorem i jest wyodrębniany jest na drodze ekstrakcji z surowców roślinnych. Witamina A jest związkiem nietrwałym, dobrze rozpuszczalnym w tłuszczach, wrażliwym na czynniki utleniające, światło i temperaturę. Fragmenty cykliczne β -karotenu i witaminy A tworzą pierścienie jononu. Jedna cząsteczka β -karotenu w organizmie człowieka ulega przekształceniu, za pomocą odpowiednich enzymów, do dwóch cząsteczek witaminy A zwanej retinolem, który jest rozprowadzany do wszystkich tkanek organizmu (rys. 5). Retinoidy przyczyniają się do odnowy naskórka, aktywują zachodzące w nim procesy i regenerują go. Witamina A należy do witamin opóźniających procesy starzenia skóry i warunkuje procesy widzenia oraz jest czynnikiem wzrostowym. Usprawnia funkcje obronne skór

ry, zwiększa zawartość protein, zwłaszcza kolagenu w skórze właściwej.

Symbolem E160b oznaczony jest żółtopomarańczowy (pomarańczowoczerwony) barwnik terpenowy z grupy karotenoidów o nazwie handlowej annato (biksyna, norbiksyna) pozyskiwany naturalnie w formie ekstraktu wodnego lub olejowego z nasion tropikalnego drzewa *Bixa orellana* L. Wzory strukturalne przedstawiono na rysunku 6.

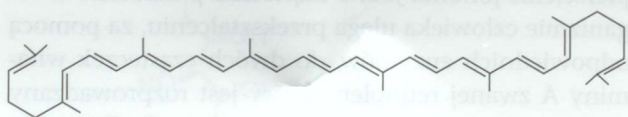
Żółty barwnik szafranu to krocetyna oraz tzw. żółcień orleańska, czyli biksyna, które do niedawna były jedynymi żółtymi barwnikami naturalnymi dopuszczonymi do barwienia produktów żywnościowych



Rys. 6. Budowa cząsteczek barwnika annato: biksyny, norbiksyny i barwnika szafranu: krocetyny

Z kolei kapsantyna czy kapsorubina (ekstrakt z papryki), to pomarańczowo-czerwony barwnik o symbolu E160c.

Roślinnym pomarańczowo-czerwonym lub czerwonym barwnikiem o 13 sprzężonych wiązaniach podwójnych (węglowodór nienasycony o budowie podobnej do kauczuku naturalnego) jest likopen E160d, który otrzymuje się głównie ze skórki pomidorów (rys. 7). W odróżnieniu od β -karotenu po wchłonięciu w jelicie nie ulega konwersji do retinolu, a przy tym wykazuje właściwości przeciwutleniające i działanie przeciwnowotworowe.



Rys. 7. Wzór strukturalny cząsteczki likopenu

Ksantofile E161

Ksantofile – grupa organicznych związków chemicznych, żółtych barwników roślinnych będących tlenowymi pochodnymi karotenoidów. Ksantofile są pomocniczymi barwnikami fotosyntezy. Występują w niektórych owocach, płatkach kwiatów, (żółtych i w odcieniach pochodnych). Pełnią także funkcję przeciwutleniaczy, przez co chronią komórki,

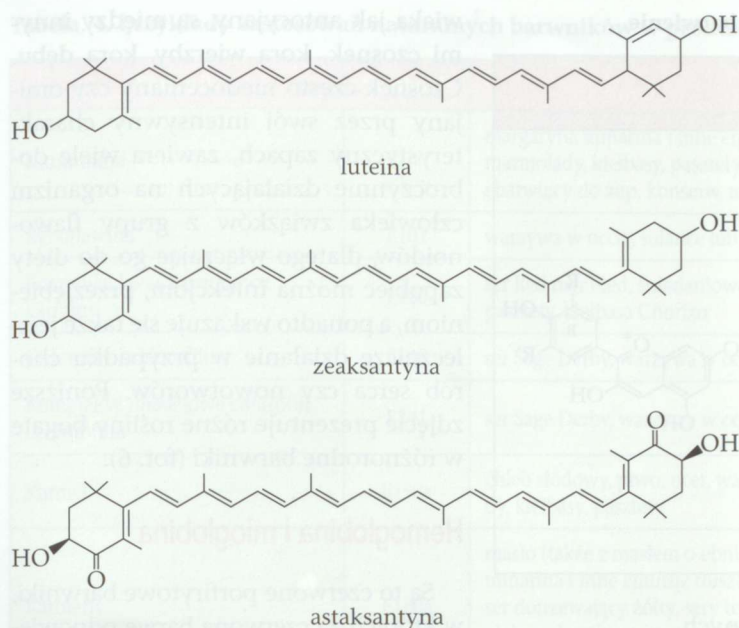
a zwłaszcza chloroplasty przed szkodliwym działaniem reaktywnych form tlenu. Dzięki wielu sprzężonym wiązaniom podwójnym nadają żółtą, pomarańczową lub czerwoną barwę kwiatom, owocom, a także żółtku jaj (luteina). Do częściej występujących należą fukoksantyna i wiolaksantyna oraz zeaksantyna (odpowiedzialna za barwę kukurydzy). Niektóre z ksantofili stosowane są jako barwniki spożywcze: E161a – flawoksantyna, E161b – luteina, E161c – kryptoksantyna, E161d – rubiksantyna, E161e – wiolaksantyna, E161f – rodoksantyna, E161g – kantaksantyna, E161h – zeaksantyna, E161i – cytranaksantyna. Luteinę E161b (rys. 8) otrzymuje się jako ekstrakt z liści lucerny lub aksamitki wzniesionej *Tagetes erecta*. Widoczna jest w naturze głównie jesienią, gdy nadaje żółty kolor liściom. Uważa się, że luteina jest istotna dla prawidłowego funkcjonowania narządu wzroku, gdyż chroni go przed uszkodzeniami spowodowanymi przez wolne rodniki. Żeński hormon progesteron także nazywany jest luteiną.

Pochodna β -karotenu, zeaksantyna E161h (rys. 8) to żółty barwnik występujący w kukurydzy oraz siatkówce oka, który jest dominującym składnikiem części centralnej plamki żółtej. Chroni oczy przed wolnymi rodnikami, przez co zmniejsza stres oksydacyjny narządu wzroku. Znajduje się m.in. w szpinaku, sałacie, brukselce, brokułach.

Ciekawym zjawiskiem jest występowanie różowego śniegu (opisane po raz pierwszy przez profesora A.P. Colemana w 1982 roku) w rejonach arktycznych i górskich (np. Góry Skaliste). Przyczyną tego zjawiska jest rozwój glonów *Chlamydomonas nivalis* na powierzchni topniejącego śniegu, które w sprzyjających warunkach tworzą zakwity barwiące śnieg na różowo (*watermelon snow* – śnieg arbuzy) dzięki obecności dużych ilości karotenoidu – astaksantyny (rys. 8). Naturalna astaksantyna jest najsilniejszym naturalnym antyoksydantem dotąd poznanym i nadal badanym przez naukowców (500 razy silniejszym od witaminy E i 10 razy silniejszym od β -karotenu). To ona nadaje charakterystyczny kolor między innymi łososiom, krewetkom, a także krylom.

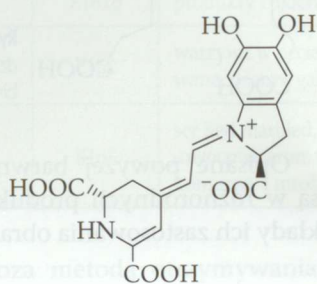
Betalainy E162

Betainina, czerwień buraczana (barwnik z grupy betalain) jest organicznym związkiem z grupy glikozydów otrzymywanym z buraka ćwikłowego, odznacza się gamą barw od ciemnoczerwonego do fioletowego. Sok buraczany jest popularnie wykorzystywany do przygotowania barszczu, a w przemyśle jako barwnik. Na zabarwienie soku buraczanego składają się dwa rodzaje związków: betacyjaniny (o zabarwieniu czerwonym i różowym) i betaksantyny (odznaczają się żółtopomarańczową barwą). Buraki, oprócz nieznaczących ilości wę-



Rys. 8. Ksantofile: budowa cząsteczek: luteiny, zeaksantyny i astaksantyny

głowodanów i aminokwasów, zawierają błonnik i dużo potasu, a mało sodu oraz wiele cennych mikroelementów, a także witamin z grupy B. Według najnowszych badań buraki znajdują się w pierwszej dziesiątce warzyw odznaczających się silnymi właściwościami przeciwutleniającymi w związku z dużą zawartością polifenoli oraz właśnie barwnika betalainy (rys. 9). Ponadto barwniki te działają przeciwvirusowo i przeciwnowotworowo, są one rozpuszczalne w wodzie i etanolu, a nierozpuszczalne w oleju i odznaczają się stabilną barwą w środowisku kwaśnym. Wykazują dużą wrażliwość na światło, obecność tlenu, podwyższoną temperaturę oraz obecność jonów miedzi i żelaza. Jako barwnik naturalny są całkowicie nieszkodliwe i są wydalane z organizmu z moczem, jednak metabolizowane są do azotanów, przez co nie są zalecane dla dzieci.

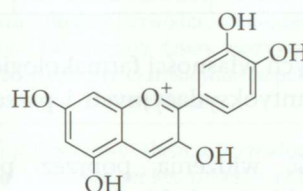


Rys. 9. Betalaina

Antocyjany E163 i flawonoidy

Do antocyjanów zalicza się antocyjanidyny i antocyjaniny (są to antocyjanidyny w formie glikozydów), które stanowią dużą grupę barwników roślinnych. Najpopularniejsze z nich to malwidyna (obecna w czerwonym winie), pelargonidyna (w truskawkach) czy cyjanidyna (rys. 10) (w aronii). Barwniki te pozyskiwane są z surowców roślinnych i odznaczają się korzystnym działaniem na organizm człowieka, między innymi

ekstrakt z czarnych jagód poprawia przepływ krwi w naczyniach włosowatych oraz wpływa na poprawę widzenia. Antocyjany, zwłaszcza ekstrakt z winogron, czarnych jagód oraz aronii mogą okazać się skuteczne w profilaktyce chorób nowotworowych, gdyż mogą być traktowane jako potencjalne preparaty chemoprewencyjne zapobiegające między innymi rakowi jelita grubego. Antocyjany wydają się obiecującymi substancjami także w profilaktyce chorób neurodegeneracyjnych, gdyż – przykładowo – według wstępnych badań ekstrakty z jagód mogą chronić przed utratą pamięci i zdolności uczenia się. W tabeli 3 zestawiono barwniki antocyjanowe stosowane w produktach spożywczych np. żelki (fot. 5).



Rys. 10. Cyjanidyna



Fot. 5. Żelki barwione barwnikami pochodzenia naturalnego

Podsumowując, antocyjany, poza szerokim wachlarzem barw, mają korzystny wpływ na organizm człowieka:

- wpływają na polepszenie przyswajalności witamin, np. kompleks witaminy C z rutyną
- wykazują działanie przeciwzapalne, moczopędne, rozkurczowe.
- w celach profilaktycznych i leczniczych (obecność antocyjan) stosuje się preparaty z: owocami borówki czernicy, owocami winorośli właściwej, porzeczką czarną, owocami bzu czarnego, aronii czarnoowocowej, kwiatami hibiskusa, kwiatami malwy czarnej, owocami maliny, owocami i sokiem z żurawiny

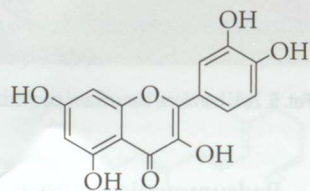
Tabela. 3. Zestawienie barwników, ich symbole i zabarwienie

Antocyjany	Podstawnik R, R'	Symbol E Barwa	wzór
cyjanidyna	OH, H	E163a czerwona	
delfinidyna	OH, OH	E163b niebieska	
malwidyna	OCH ₃ , OCH ₃	E163c fioletowa	
pelargonidyna	H, H	E163d pomarańczowa	
peonidyna	OCH ₃ , H	E163e czerwono-brązowa	
petunidyna	OCH ₃ , OH	E163f ciemnoczerwona	

- szereg pozytywnych własności farmakologicznych, między innymi antyoksydacyjnych i przeciwnorodnikowych
- polepszają jakość widzenia poprzez poprawę ukrwienia w obrębie tęczówki oka i przyspieszają regenerację rodopsyny
- to właśnie działaniu antocyjanów czerwonego wina przypisuje się niską zapadalność na zawał serca, barwniki te zmniejszają utlenianie frakcji cholesterolu LDL, która utleniona wchodzi w skład zgubnych blaszek miażdżycowych.

Barwnikami o barwie komplementarnej do antocyjanów są flawonoidy. Jednym z przedstawicieli jest kwercetyna (rys. 11) o żółtawym zabarwieniu znajdująca się w cebuli. Świeża cebula, jej sok i wyciągi działają przeciwbakteryjnie, obniżają poziom lipidów i ciśnienie krwi, hamują agregację płytek krwi, wykazują aktywność fibrynolityczną. Dieta bogata w cebulę obniża ryzyko wystąpienia raka żołądka.

Flawonoidy uważane są za w pełni bezpieczne dla zdrowia człowieka. Poza cebulą innymi surowcami roślinnymi bogatymi w flawonoidy, równie cennymi dla czło-



Rys. 11. Kwercetyna – główny flawonoid zawarty w cebuli

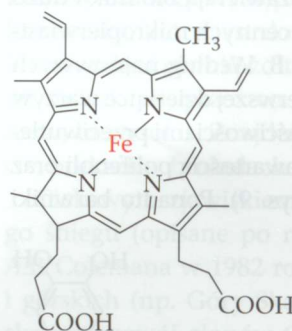


Fot. 6. Różnorodne barwniki zawarte w owocach i warzywach

wieka jak antocyjany, są między innymi czosnek, kora wierzby, kora dębu. Czosnek często niedoceniany czy omiany przez swój intensywny charakterystyczny zapach, zawiera wiele dobroczynnie działających na organizm człowieka związków z grupy flawonoidów, dlatego włączając go do diety zapobiec można infekcjom, przeziębieniom, a ponadto wskazuje się także jego lecznicze działanie w przypadku chorób serca czy nowotworów. Poniższe zdjęcie prezentuje różne rośliny bogate w różnorodne barwniki (fot. 6).

Hemoglobina i mioglobina

Są to czerwone porfirytowe barwniki, w których za czerwoną barwę odpowiedzialny jest hem (rys. 12). Występują w mięsie i mają zdolność do rozpuszczania się w wodzie.



Rys. 12. Budowa cząsteczki hemu odpowiedzialna za czerwone zabarwienie hemoglobiny i mioglobiny

Opisane powyżej barwniki naturalne stosowane są w różnorodnych produktach spożywczych. Przykłady ich zastosowania obrazuje tabela 4.

Metody pozyskiwania barwników naturalnych

W związku z coraz większym zainteresowaniem i zapotrzebowaniem na barwniki naturalne producenci sięgają po różne metody ich pozyskania. Jedną z metod od dawna stosowanych jest ekstrakcja z surowca roślinnego: z komórek, tkanek bądź organów roślinnych (korzenie, rozłogi, kwiaty, owoce), jednak

Tabela. 4. Przykłady zastosowań naturalnych barwników w produktach spożywczych

Barwnik	Symbol E	Produkt spożywczy
Kurkumina	E100	margaryna minarina i inne emulsje tłuszczowe i tłuszcze bezwodne, dżemy, galaretki, marmolady, kielbasy, pasztety, suszone ziemniaki w postaci granulatu, dodatek smakowy i barwiący do zup, konserw, musztardy
Ryboflawina	E101	warzywa w occie, solance lub oleju, barwienie zup, przypraw, musztardy
Koszenila, kwas karminowy, karminy	E120	ser Red mar bled, śniadaniowe przetwory zbożowo-owocowe aromatyzowane, kielbasy, pasztety, kielbasa Chorizo
Chlorofile i chlorofiliny	E140	ser Sage Derby, warzywa w occie, solance lub oleju, dżemy, galaretki, marmolady
Kompleksy miedziowe chlorofili i chlorofilin	E141	ser Sage Derby, warzywa w occie, solance lub oleju, dżemy, galaretki, marmolady
Karmel	E150a	chleb słodowy, piwo, ocet, warzywa w occie, solance lub oleju, dżemy, galaretki, marmolady, kielbasy, pasztety
Karoteny	E160a	masło (także z masłem o obniżonej zawartości tłuszczu i koncentratem masła), margaryna minarina i inne emulsje tłuszczowe i tłuszcze bezwodne, ser dojrzewający pomarańczowy, ser dojrzewający żółty, sery topione, lody, jogurty, desery, warzywa w occie, solance lub oleju, galaretki, marmolady, kielbasy, pasztety, ekstradowane napowietrzane lub owocowo aromatyzowane śniadaniowe przetwory zbożowe, dżemy,
Annato, biksyna, norbiksyna	E160b	margaryna minarina i inne emulsje tłuszczowe i tłuszcze bezwodne, ser dojrzewający żółty i pomarańczowy, sery topione, ser Mimolette, ser Red Leicester, ekstradowane napowietrzane lub owocowo aromatyzowane śniadaniowe przetwory zbożowe, ciasta
Ekstrakt z papryki, kapsantyna, kapsorubina	E160c	ser dojrzewający żółty i pomarańczowy, sery topione, ekstradowane napowietrzane lub owocowo aromatyzowane śniadaniowe przetwory zbożowe, dżemy, galaretki, marmolady, kielbasy, pasztety, zupy, sosy majonezowe i warzywne
Likopen	E160d	małe zastosowanie w żywności
Luteina	E161b	produkty cukiernicze, napoje bezalkoholowe, produkty mleczarskie, lody, sosy sałatkowe
Betanina, czerwień buraczana	E162	warzywa w occie, solance lub oleju, śniadaniowe przetwory zbożowo-owocowe aromatyzowane, dżemy, galaretki, marmolady, kielbasy, pasztety
Antocyjany	E163	ser Red marbled, warzywa w occie, solance lub oleju, śniadaniowe przetwory zbożowo-owocowe aromatyzowane, dżemy, galaretki, marmolady, cukierki, produkty mleczarskie, konserwy i mrożona żywność, kwaśne napoje alkoholowe i bezalkoholowe

jest to metoda droga. Poza metodą otrzymywania za pomocą kultur tkankowych, w ostatnich 20 latach rozwijane są metody mikrobiologiczne. Mikrobiologiczne metody na skalę przemysłową polegają na „wyhodowaniu” barwników przez odpowiednie odmiany: bakterii, grzybów, alg czy drożdży. Przykładowo β -karoten i likopen otrzymywany jest za pomocą pleśni z rodzaju *Blakeslea trispora*, *Phaffia balesleanus* i *Mucor Circinelloides*, ryboflawina E100 – przez drożdże *Eremothecium ashbyii* i *Ashbya gossypii*, chlorofile E140 – przez algi, astaksantyna – przez drożdże *Xanthophyllomyces dendrorhous* i bakterie *Agrobacterium aurantiacum*, a zeaksantyna – przez bakterie *Flavobacterium sp.*

Podsumowanie

Przedstawione barwniki nie są wszystkimi jakie są dostępne w przyrodzie, jest ich znacznie więcej, jed-

nak już te pokazują bogactwo barw. Stosowanie barwników w żywności zdecydowanie podnosi jej walory wizualne i zachęca konsumenta do konsumpcji, jednak znaczna część sztucznych barwników wywołuje działanie niepożądane na organizm człowieka, przez co została wycofana lub ich stosowanie zostało ograniczone. Barwniki naturalne, choć bardziej wrażliwe na różne czynniki od sztucznych i droższe, jednak są korzystniejsze dla naszego zdrowia, ponieważ nie tylko pełnią atrakcyjną funkcję „barwną”, ale ponadto wykazują szereg innych pozytywnych efektów:

- są bezpieczne dla organizmu człowieka
- nie wywołują alergii
- występują w spożywanych produktach uatrakcyjniając ich wygląd
- wykazują działanie farmakologiczne, np. luteina, flawonoidy, β -karoten, likopen
- wykazują działanie przeciwnowotworowe, przeciwnowotworowe.

Doświadczenie 1. Ekstrakcja chlorofilu i ich badanie

Barwniki w roślinach (ich zielonych częściach) znajdują się w chloroplastach, które zawierają chlorofil a, chlorofil b oraz karotenoidy i ksantofile. Wyciąg z chloroplastów ma zieloną barwę, gdyż przeważają w nim chlorofile. Jednak jesienią chlorofile ulegają rozpadowi i wtedy obserwuje się żółte zabarwienie liści związane z obecnością pozostałych barwników. Chlorofile są też wrażliwe na działanie kwasów. Pod ich wpływem oddają jon magnezu i jego miejsce zastępują kationy wodorowe, co w konsekwencji prowadzi do związku o żółtawej barwie – porfiryne. Barwniki zawarte w zielonych częściach roślin odznaczają się właściwościami lipofilowymi, czyli dobrze rozpuszczają się w tłuszczach oraz rozpuszczalnikach organicznych takich jak: aceton, chloroform czy eter naftowy.

Odczynniki:

- 2 × 2 g liści zielonych (świeże lub mrożone np. szpinak),
- aceton
- eter naftowy
- Na₂CO₃
- kwas solny stężeniu np. 20% lub 0,5 mol/dm³

Aparatura:

- moździerz
- 2 zlewki poj. 50 ml lub większe
- szkiełka zegarkowe
- statyw do probówek lub większa zlewka
- lejek

A. Otrzymanie wyciągu acetonowego barwników

W moździerzu umieścić 2 g liści i 5–10 ml acetonu oraz odrobinę Na₂CO₃ (do zobojętnienia kwasów w soku komórkowym, gdyż sól ta ma odczyn zasadowy) i dokładnie ucierać tłuczkiem. Następnie dodać jeszcze około 20 ml acetonu, zamieszać i przesączyć przez lejek do zlewki i nakryć szkiełkiem zegarkowym, żeby zapobiec odparowaniu rozpuszczalnika.

B. Otrzymanie wyciągu z eteru naftowego barwników zielonych

W moździerzu umieścić 2 g liści i 5–10 ml eteru naftowego oraz odrobinę Na₂CO₃ (do zobojętnienia kwasów w soku komórkowym, gdyż sól ta ma odczyn zasadowy) i dokładnie ucierać tłuczkiem. Następnie dodać jeszcze około 20 ml eteru naftowego, zamieszać i przesączyć przez lejek do zlewki, uważając i nakryć szkiełkiem zegarkowym, żeby zapobiec odparowaniu rozpuszczalnika.

C. Działanie kwasu solnego na chlorofile

Ze zlewki z wyciągiem acetonowym A pobrać do probówki około 2 ml roztworu i dodać kilka kropeł kwasu solnego stężeniu np. 20% lub 0,5 mol/dm³. Następnie zanotować zmianę barwy i określić, co było jej przyczyną.

D. Chromatografia kolumnowa

Odczynniki:

- ekstrakty otrzymane w pkt. A. i B.

- eter naftowy
- tlenek glinu (dobrze rozdrobniony)
- sacharoza (dobrze rozdrobniona)
- skrobia
- CaCO₃

Aparatura:

- dwie kolumny
- zlewki
- moździerz
- pipety Pasteura

Przygotowanie kolumny 1.

Przygotować kolumnę (najlepiej o średnicy 12–18 mm i wysokości 20 cm, najkorzystniej z kranikiem takim jak w biurecie). Zamknąć przepływ kranikiem, nalać warstwę eteru naftowego o wysokości 5 cm, a następnie delikatnie wlać ze zlewki zawieszinę tlenku glinu w eterze naftowym. Poczekać, aż tlenek glinu opadnie w kolumnie i poprzez odkręcenie kranika zlać eter znad złoża (tlenku glinu), tak aby został 1 cm cieczy ponad nim. Następnie w kolumnie w taki sam sposób umieścić złożo ze skrobi (przy czym poziom jednego i drugiego złoża powinien mieć taką samą wysokość). Zlać, tak jak poprzednio, nadmiar eteru naftowego pozostawiając 3 mm cieczy ponad złożem i zamknąć kranikiem przepływ. Za pomocą pipety Pasteura delikatnie po ściankach wkraplać około 4 ml ekstraktu B. Otworzyć kranikiem przepływ i wlewać na kolumnę eter naftowy.

W przypadku, gdy w kolumnie nie ma kranika, należy ustawić pod wpływem zlewki o poj. 200 ml, następnie umieścić w kolumnie tlenek glinu i delikatnie wlewać eter naftowy po jej wewnętrznych ściankach, tak aby w miarę możliwości nie powstały pęcherzyki. Następnie nanieść na górę warstwę skrobi (tak aby poziom jednego i drugiego złoża miał taką samą wysokość). Przepływ eteru należy cały czas kontrolować, aby nie dopuścić do wyschnięcia złoża. Za pomocą pipety Pasteura delikatnie po ściankach wkraplać około 4 ml ekstraktu B. Obserwować przemieszczanie się „zielonego pasma” i rozdzielanie poszczególnych barwników wchodzących w skład ekstraktu. Chlorofil a tworzy jasnozielone pasmo, chlorofil b – ciemnozielone pasmo, ksantofil – żółte pasmo, a karotenoidy – pomarańczowe.

Przygotowanie kolumny 2.

Kolumnę (najlepiej o średnicy 12–18 mm i wysokości 20 cm, najkorzystniej z kranikiem takim jak w biurecie). Zamknąć przepływ kranikiem, wprowadzić warstwę eteru naftowego o wysokości 5 cm i delikatnie wlać ze zlewki zawieszinę tlenku glinu w eterze naftowym. Poczekać, aż tlenek glinu opadnie w kolumnie i poprzez odkręcenie kranika zlać eter znad złoża (tlenku glinu), tak aby został 1 cm cieczy ponad nim. Następnie w kolumnie w taki sam sposób umieścić złożo z CaCO₃ (aby poziom jednego i drugiego złoża miał taką samą wysokość). Zlać tak jak wcześniej nadmiar eteru naftowego pozostawiając 3 mm cieczy ponad złożem i zamknąć kranikiem przepływ. Na-

stępnie w kolumnie w taki sam sposób umieścić złożę z sacharozy (powinna być pylista, dlatego trzeba wcześniej rozetrzeć ją dokładnie w moździerz). Za pomocą pipety Pasteura delikatnie, po ściankach, wkropić około 4 ml ekstraktu B. Otworzyć kranikiem przepływ i wlewać do kolumny eter naftowy. W przypadku, gdy w kolumnie nie ma kranika, postępować jak w opisie do kolumny 1, przy czym nanieść trzy złoża. Obser-

wować przemieszczanie się „zielonego pasma” i rozdzielanie poszczególnych barwników wchodzących w skład ekstraktu. Chlorofil a tworzy jasnozielone pasmo (w warstwie sacharozy), chlorofil b – ciemnozielone pasmo (w warstwie sacharozy i CaCO_3), ksantofil – żółte pasmo (w warstwie CaCO_3), a karotenoidy – pomarańczowe (w warstwie Al_2O_3).

Doświadczenie 2. Izolacja karotenoidów i badanie ich właściwości

Odczynniki:

- pół średniej wielkości marchwi
- eter naftowy
- chloroform lub aceton

Aparatura:

- tarka do warzyw z małymi oczkami
- lejek
- zlewka mała i duża
- bagietka
- szalka Petriego lub szkiełko zegarkowe

A. Otrzymanie wyciągu z eteru naftowego barwników marchwi

Marchew, dobrze oczyszczoną, zetrzeć na tarce z małymi oczkami i umieścić w dość dużej zlewce, np. o poj. 200 ml i zalać około 20 ml eteru naftowego. Następnie wymieszać całość bagietką i przesączyć przez lejek do mniejszej zlewki. Odparować do sucha (eter naftowy dość szybko odparowuje).

B. Chromatografia bibułowa lub cienkowarstwowa otrzymanego ekstraktu

Odczynniki:

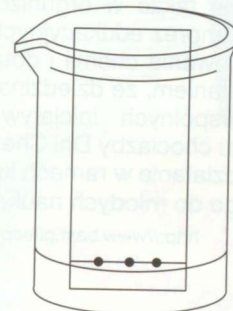
- eter naftowy
- chloroform lub aceton

Aparatura:

- pasek bibuły lub płytka TLC silica gel
- zlewka mała i duża

- bagietka
- szalka Petriego lub szkiełko zegarkowe

Ekstrakt barwników po odparowaniu eteru naftowego rozpuścić w niewielkiej ilości chloroformu lub acetonu. Bibułę lub płytkę TLC przyciąć do wymiaru 3×5 cm i narysować – 0,5 cm od brzegu węższego boku – linię i bardzo cienką rurką (kapilarą) nanieść punktowo ekstrakt w zaznaczonym miejscu. Umieścić bibułę lub płytkę w zlewce z eterem naftowym, przy czym poziom eteru w zlewce powinien być niższy niż linia narysowana ołówkiem na bibule lub płytce TLC (rys. 15). Przykryć zlewkę szalką Petriego lub szkiełkiem zegarkowym, aby zapobiec odparowaniu eteru naftowego w czasie rozwijania chromatogramu (migracji rozpuszczalnika w górę paska bibuły lub płytki TLC). Gdy rozpuszczalnik osiągnie odległość 0,5 cm od góry paska/płytki, wyjąć ją ze zlewki. Nastąpi samoczynne odparowanie eteru. Czy naniesiona plamka z ekstraktu barwników przemieściła się? Czy plamek jest więcej niż jedna?



Rys. 15. Sposób umieszczenia płytki TLC w zlewce

dr Joanna Kurek
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] Wawer I., *Chemia i farmacja bliżej natury, czyli jak przedłużyć życie w zdrowiu*, Chemik 2010, 64, 4, 219–227
- [2] Kanner J., Harel S., Granir R., J. Agric. Food Chem., 2001, 49, 5178
- [3] Stintzing F.C., Carle R., Trends Food Sci. Technol., 2004, 15, 19.
- [4] Morazzoni P., Bombardelli E., Fitoterapia, 1996, 67, 3.
- [5] Zhao C., Giusti M.M., Malik M., J. Agric. Food Chem., 2004, 52, 20, 6122.
- [6] Youdim K.A., Shukitt-Hale B., Martin A., Nutr. Neurosci., 2000, 3383.
- [7] Sikorski Z. (red.), *Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności*, WNT, Warszawa
- [8] Zalewski S. (red.), *Podstawy technologii gastronomicznej*, WNT, Warszawa.
- [9] Gawęcki J., Hryniewiecki L. (red.), *Żywność człowieka, Podstawy nauki o żywieniu*, Warszawa 2000
- [10] Gajda-Wyrębek J., Jarecka J., Kuźma K., Beresińska M., Bromat. Chem. Toksykol., XLIV, 2011, 3, 760–767
- [11] Harborne J.B., *Chemistry and biochemistry of plant pigments*, Goodwin T.W., Ed. Academic Press, London, 1976, 736–788
- [12] Curtright R.D., Rynearson J.A., Markwell J., J. Chem. Educ., 1996, 73, 306–309
- [13] Harborne J.B., *Comparative Biochemistry of the flavonoids*, Academic Press, New York 1967
- [14] Brouillard R., *Anthocyanins as food colors*, Markakis P., Ed. Acad. Press, New York, 1982, 1–40
- [15] Wrzeczono W., Zaprutko L., *Chemia związków naturalnych*, Wydawnictwa Akademii Medycznej im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 2001
- [16] Kołodziejczyk A., *Naturalne związki organiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006
- [17] Jerzmanowska Z., *Substancje roślinne – metody wyodrębniania*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1967
- [18] Matławska I., Byłka W., Gawron-Gzella A., Sikorska M., Szafer-Hajdrych M., Wójcińska M., Dudek-Makuch M., Witkowska-Banaszak E., *Farmakognozja*, Wydawnictwo Naukowe Akademii Medycznej im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 2006
- [19] Pr. zb. pod red. S. Malepszego, *Biotechnologia roślin*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [20] Milecki J., Brózda D., Boczoń W., *Biochemia, wybór ćwiczeń*, 2001, Poznań.

Laboratorium chemiczne BASF w CNK

Centrum Nauki Kopernik i BASF Polska przedłużyły umowę o współpracy na kolejne 6 lat. Współpraca ta została zapoczątkowana w 2010 roku z chwilą otwarcia laboratorium chemicznego. Od pięciu lat, grupy szkolne – pod okiem kompetentnych opiekunów – mogą przeprowadzać w nim samodzielne eksperymenty, np. zrobić mydło czy wykonać polistyrenową kulę, by poznać podstawowe zagadnienia związane z tworzywami sztucznymi. Wszystkie doświadczenia są wykonywane z zastosowaniem specjalistycznego sprzętu – takiego, który używany jest w profesjonalnych ośrodkach badawczych. Obok zlewek i probówek można korzystać tam m.in. z aparatury do miareczkowania, sond pomiarowych oraz testów do analiz jakościowych i ilościowych. Koncepcja zajęć w laboratorium kładzie nacisk na osobiste zaangażowanie uczestników. Jednorazowo doświadczenia może przeprowadzać w nim 16 osób pod opieką dwojga prowadzących.

W trakcie dotychczasowej współpracy, z tej możliwości każdego roku korzystało m. in. 10 tysięcy uczniów, którzy dzięki zajęciom mogli odkrywać, jak fascynujący jest świat chemii.

Poza wspólnym rozwijaniem programu laboratorium, BASF Polska i Centrum Nauki Kopernik angażują się także w organizowanie licznych przedsięwzięć i imprez edukacyjnych, których celem jest popularyzowanie chemii i dotarcie do młodych ludzi z przesłaniem, że dziedzina ta nie musi być nudna. Wśród wspólnych inicjatyw Partnerów warto wymienić tu chociażby Dni Chemii, Piknik Naukowy czy współdziałanie w ramach konkursu FameLab, skierowane do młodych naukowców.

http://www.basf.pl/epc1/Poland/pl/content/News_Information_Center/Press/Wspolpraca_z_CNK

Węgiel aktywny z płyt CD i DVD

Plastik m.in. z zużytych płyt CD i DVD można przetwarzać w węgiel aktywny – wykazali naukowcy z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Z węgla aktywnego korzysta się w przemyśle nie od dziś. Mamy z nim do czynienia w filtrach do wody (zarówno tych stosowanych w domach, jak i w zakładach uzdatniania wody). Węgiel aktywny stosowany jest też w odświeżaczach powietrza w lodówkach. W wojsku z kolei używa się go w maskach przeciwgazowych czy w systemach oczyszczania powietrza.

Węgiel aktywny wygląda dość niepozornie – jak sadza, czarny proszek, ziarna bądź granule. Ma jednak niezwykłe właściwości – znajdują się w nim niewidoczne gołym okiem pory. Gdyby uwzględnić całą powierzchnię węgla aktywnego, który zmieści się na tyżeczce (ok. 3 g), może ona mieć nawet wymiary zwykłego boiska do piłki nożnej (ponad 7 tys. m²).

Nie miałyby to pewnie większego znaczenia, gdyby nie inna właściwość węgla aktywnego – jego zdolności adsorpcyjne. Węgiel jest w stanie pochłaniać z ośrodka, w którym się znajduje – np. z wody czy z powietrza – cząsteczki wykazujące powinowactwo do jego powierzchni. Kiedy w pory węgla dostaną się zanieczyszczenia – związki organiczne, czy dwutlenek węgla, trudno im się już z materiału wydostać. Cząsteczki wody, azotu czy tlenu natomiast w temperaturze pokojowej nie wiążą się na powierzchni węgla tak łatwo. Im większa jest powierzchnia właściwa węgla, która styka się z powietrzem, tym więcej cząsteczek jest przez niego zatrzymywanych. Dzięki temu zanieczyszczenia można wychwytywać ze środowiska i utylizować później, w dogodnych do tego warunkach.

Źródło: PAP – Nauka w Polsce, Ludwika Tomala

I. PRENUMERATĘ NA 2015 ROK MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- Przez internet: zakładka *Prenumerata 2015* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- e-mailem: szewczyk24@gmail.com ■ faksem: 22 641 02 01 ■ listownie: Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Cena prenumeraty Chemii w Szkole w 2015 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00 zł	150,00 zł	75,00 zł

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. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: prenumerata@ruch.com.pl lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
2. GARMOND PRESS – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.

3. KOLPORTER S.A. – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
4. POCZTA POLSKA – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: www.poczta-polska.pl. Infolinia w godz. 8.00–22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).

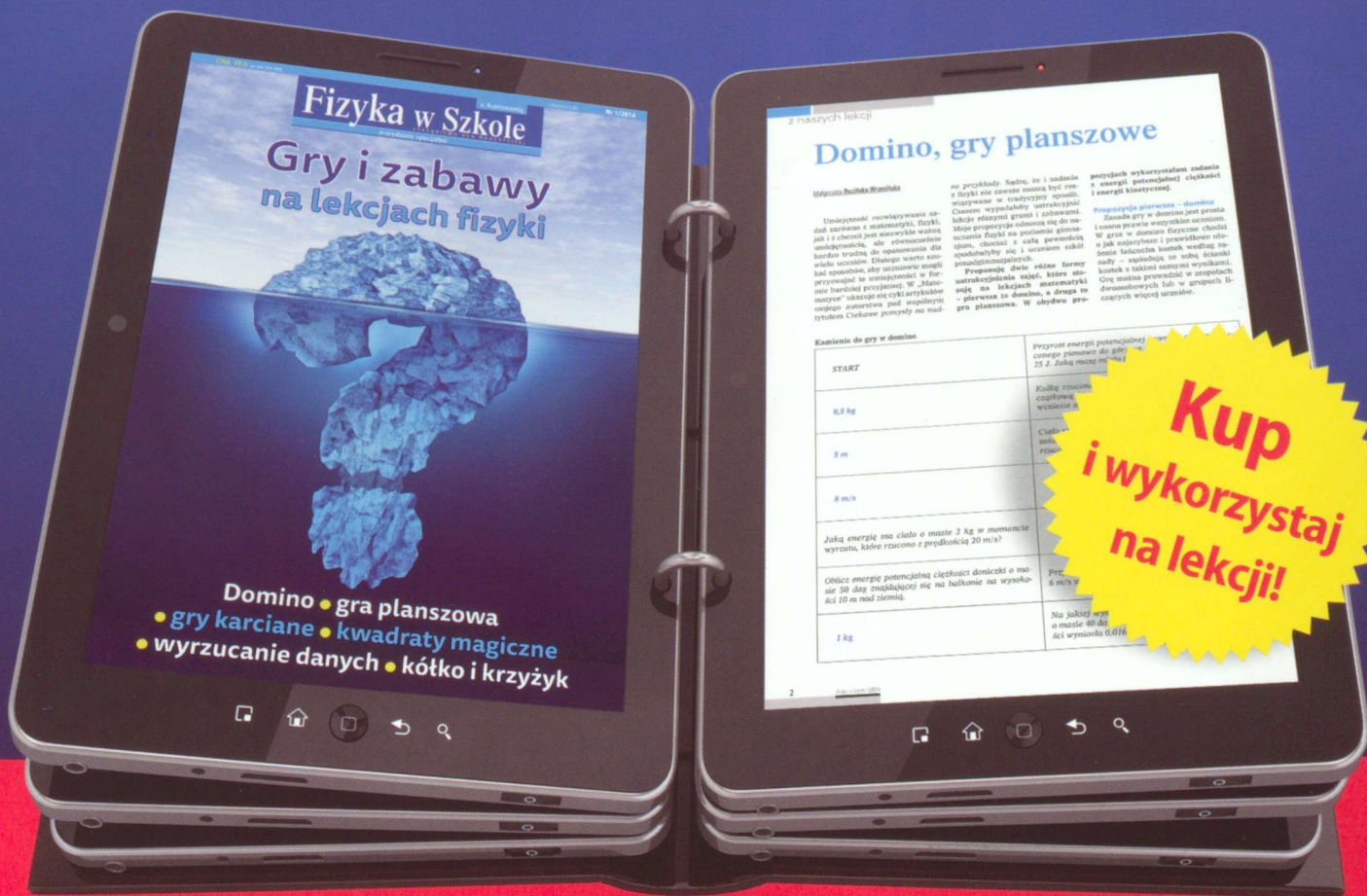
III. NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE z lat 2013 i 2014 dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl

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

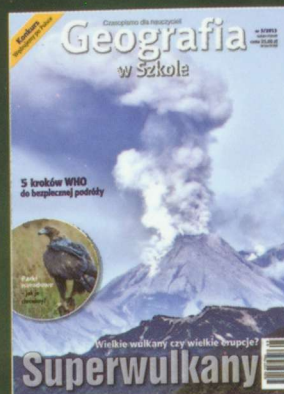
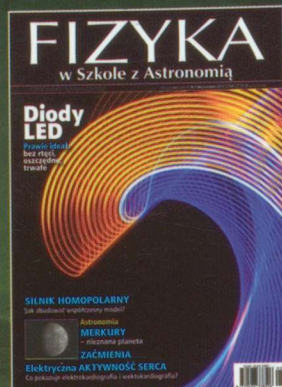


Dla nauczycieli gimnazjum i szkół ponadgimnazjalnych

Do kupienia tylko w wersji elektronicznej

www.aspress.com.pl





My też zaspokajamy głód.
Zaprenumeruj nas! Przekonaj się!

www.aspress.com.pl/prenumerata-2015/

