

Analiza kationów

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 5
wrzesień/październik 2015

318 (LXI) indeks 354562

CENA 25,00 zł
(w tym 5% VAT)

Prezentacja wyników

Cyfry znaczące,
liczby dokładne i przybliżone

Zadania teoretyczne i rozwiązania

z 47. Międzynarodowej
Olimpiady Chemicznej



Chemiczne
rośliny

Nie-zwykła woda

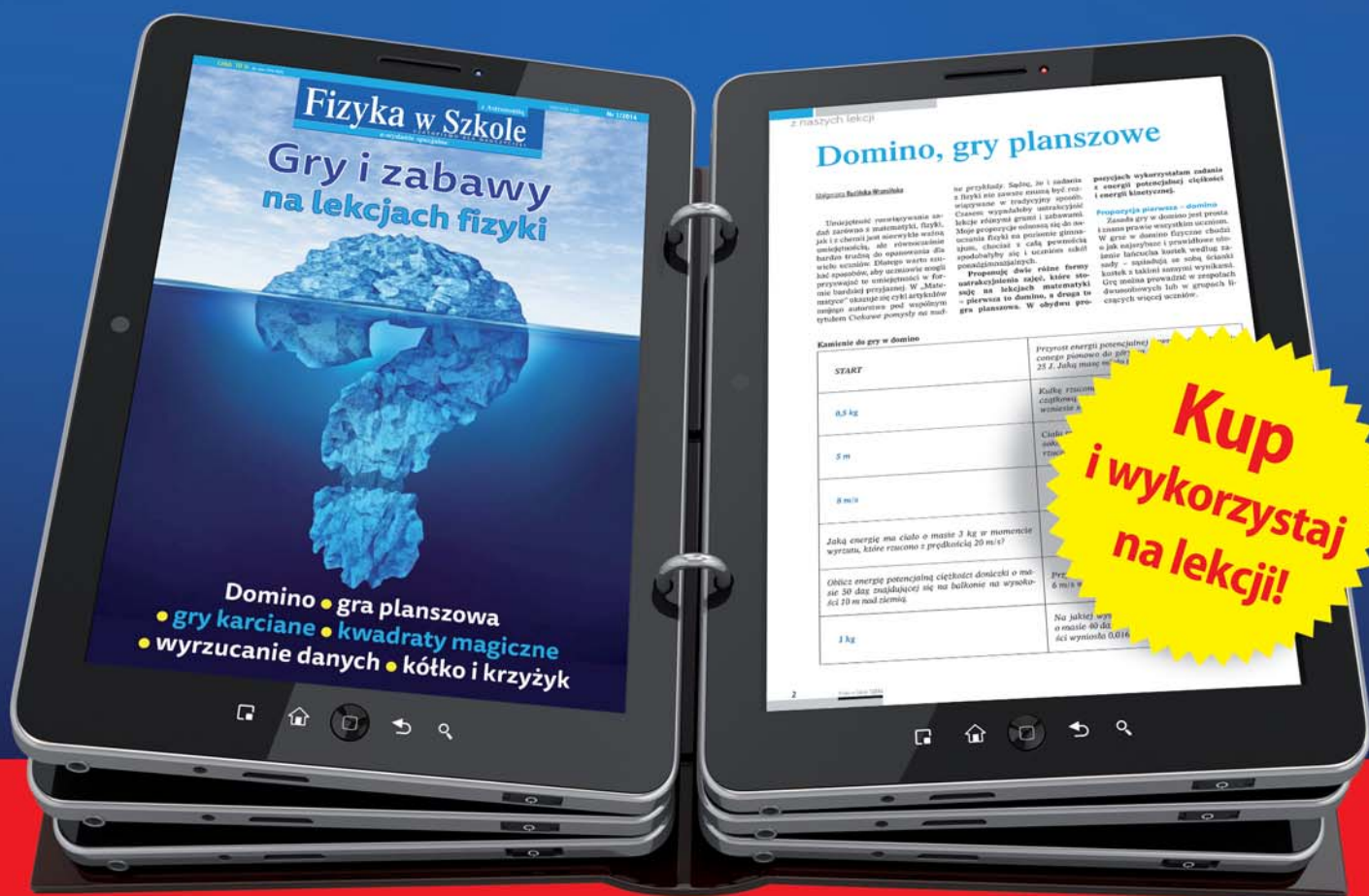
Czym jest dla nas woda?



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





Szanowni Państwo

Są takie doświadczenia chemiczne, które nigdy się nie starzeją i można je polecać kolejnym generacjom uczniów. Niektóre z nich musiały jednak zostać wycofane ze szkolnej praktyki laboratoryjnej ze względu na toksyczność odczynników, a inne pozostają, lecz bywają uzupełniane o nowe, ciekawe warianty ich realizacji. Zgodnie z tą ideą, pani mgr Iwona Orlińska zestawia w odnośnym artykule znane i mniej znane sposoby wytworzenia „chemicznych węży”, a p. mgr Marek Ples pokazuje, jak w nowy sposób wywołać rozkwit „chemicznych ogrodów”, wskazując zarazem ważne, modelowe znaczenie tych procesów jako ilustrujących powstawanie ciśnienia osmotycznego między roztworami o różnych stężeniach, rozdzielonymi błoną półprzepuszczalną. Kolejna tematyka, na którą chciałbym zwrócić uwagę Czytelników to pierwsza część rozważań p. mgr. inż. Leszka Ruchomskiego o wykonywaniu obliczeń chemicznych, które z natury rzeczy odwołują się do liczb nie tylko dokładnych, ale także przybliżonych. Pojawia się przy tym poważny problem *cyfr znaczących*, tak tajemniczych, że chociaż regulamin Międzynarodowych Olimpiad Chemicznych (IChO) rekomenduje podawanie przez zawodników wyników z odpowiednią dokładnością, w praktyce się tego wymogu nie przestrzega, nawet gdy liczba cyfr znaczących jest (nomen omen) znacząco przekroczona, np. $\text{pH} = 12,34567890123456789\dots$ Skąd my to, nauczyciele *wszystkich* szczebli, znamy? Zarazem w numerze tym znajdują Państwo zadania teoretyczne z 47. IChO w Baku z ich wzorcowymi rozwiązaniami, oby spełniającymi reguły zaokrąglania liczb i stosowania cyfr znaczących... Mam też nadzieję, że usatysfakcjonuje Państwa obszerna opowieść o wodzie – i tej dosłownie pojmowanej przez chemików jako konkretna substancja i o „wodach” różnego rodzaju, których relacja z cząsteczką H_2O jest w najlepszym wypadku nieścista, choć historycznie uzasadniona, tym bardziej że nazwy te są wciąż stosowane w praktyce, tak edukacyjnej, jak i handlowej. Wreszcie, krakowski zespół proponuje przeniesienie na grunt szkolny, z poziomu akademickiego, wybranych elementów jakościowej analizy jonów, która to tematyka, ze względu na podobny zakres wymagań do zadań laboratoryjnych na II etapie krajowej olimpiady, może zainteresować przygotowujących się do niej uczniów i ich nauczycieli, podobnie jak eksperymentalna część artykułu o wodzie p. dr Joanny Kurek.

Życzę Państwu przyjemnej lektury.



10 Chemiczne węże • Iwona Orlińska

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

Metodyka i praktyka szkolna

6 Chemiczne rośliny – nieorganiczne błony półprzepuszczalne • Marek Ples

13 Analiza kationów – przykład zajęć kółka chemicznego • Michał Płotek, Karol Dudek, Tomasz Wichur

34 Działania na liczbach przybliżonych • Leszek Ruchomski

42 Nie – zwykła woda • Joanna Kurek



Konkursy i olimpiady chemiczne

18 47. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna.

Zadania teoretyczne • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

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 tiamanie** 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.

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
 w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 25,00 zł
 (w tym 5% VAT)

Zdjęcie na okładce: Fotolia

NUMER 5 WRZESIEŃ/PAŹDZIERNIK 2015 318 (LXI) indeks 354562 ISSN 0411-8634

„Antynoble” 2015

Czekając na rychłe przyznanie jesienią nagród Nobla, dzielimy się Czytelnikami informacjami o tegorocznych nagrodach Ig Noble, przyznawanych za „odkrycia, które najpierw śmieszą, ale potem zmuszają do myślenia”. Uroczystość wręczenia tych szczególnych wyróżnień odbyła się 17 września br. w *Harvard Sanders Theatre*, czyli na terenie Uniwersytetu Harvarda (USA) [1]. Czytelników naszego czasopisma zainteresuje prawdopodobnie przede wszystkim nagroda w dziedzinie chemii. Otrzymali ją przedstawiciele australijskiej i amerykańskiej nauki za (nieco trywializując, tak jak uczyniły to media) wynalezienie przepisu na częściowe od-gotowanie ugotowanego jajka. Z chemicznego punktu widzenia oznacza to opracowanie metody zmiany stopnia zwinięcia białek, jakie miało miejsce w czasie gotowania jajka. Zastosowano naprężenie ścinające w obrębie cienkiej, kilkumikrometrowej warstwy cieczy, zawierającej lizozym białka kurzego i podobny eksperyment przeprowadzono także dla białka o znacznie większej cząsteczce. Zmiana stopnia zwinięcia białek nastąpiła w czasie 100 razy krótszym niż stosowana dotychczas metoda kilkunastogodzinnej dializy. Mimo nieco żartobliwej interpretacji procedura taka ma zna-

czenie dla optymalizacji różnych procesów z udziałem białek, zarówno w skali przemysłowej, jak i laboratoryjnej.

Nagroda w bliskiej chemii dziedzinie fizyki przypadła amerykańskiemu i tajwańskiemu badaczom, którzy zweryfikowali biologiczną zasadę, mówiącą, że niemal wszystkie ssaki opróżniają pęcherze moczowe w ciągu 21 sekund (z niepewnością rzędu jednak aż 13 sekund). Oryginalny tytuł odnośnej publikacji, zamieszczonej w bardzo prestiżowym czasopiśmie PNAS: „Czas oddawania moczu nie zmienia się z wielkością ciała” mówi sam za siebie.

Śledząc dalej sukcesy na polu pokrewnych nauk, odnajdujemy nagrodę w dziedzinie medycyny, którą nasi południowi sąsiedzi ze Słowacji, wspólnie z kolegami z Japonii, otrzymali za badania nad biomedycznymi korzyściami INTENSYWNEGO całowania się (i innych, jak to enigmatycznie określono w uzasadnieniu, intymnych aktywności interpersonalnych), do których to korzyści zalicza się m.in. osłabienie reakcji alergicznych. Całkiem słusznie odnośne prace opublikowano w czasopismach „*Physiology and Behavior*”, „*Sexual and Relationship Therapy*”, „*Journal of Psychosomatic Research*” i pokrewnych. Może warto tam zajrzeć

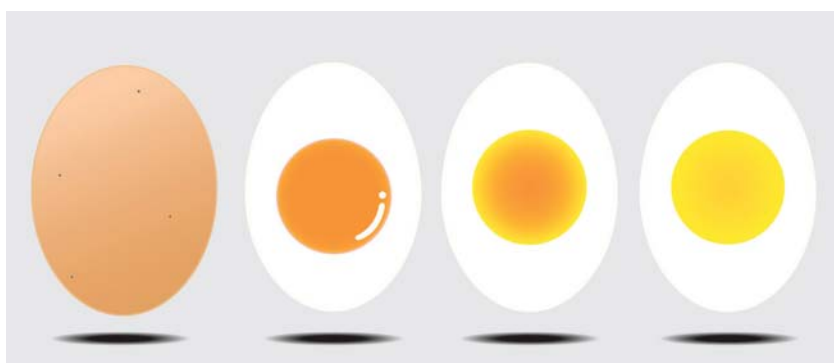
dla zapoznania się z ewentualnym opisem techniki badań eksperymentalnych. Pokrewna medycynie stała się nagroda z dziedziny diagnostyki medycznej, wręczona międzynarodowemu zespołowi badaczy za wykazanie, że ostre zapalenie wyrostka robaczkowego można precyzyjnie zdiagnozować na podstawie natężenia bólu odczuwanego przy pokonywaniu przez pojazd z pacjentem progów zwalniających.

Osiągnięcie z dziedziny biologii przenosi nas w intrygujący świat Parku Jurajskiego, bowiem chilijscy uczeni dokonali istotnego odkrycia, iż kurczak z przyczepionym z tyłu obciążonym patykiem, pełniącym rolę sztucznego ogona, porusza się w sposób najprawdopodobniej analogiczny do wykazywanego niegdyś przez dinozaury.

Wymieńmy jeszcze wybrane przykłady nagród spoza nauk przyrodniczych. Nagrodę w dziedzinie ekonomii przyznano policji w Bangkoku za oferowanie policjantom dodatkowego wynagrodzenia, jeśli odmówią przyjęcia łapówki. Na Ig Nobla w dziedzinie literatury zasłużyli holenderscy i australijscy językoznawcy, którzy odważyli się wysnuć niebanalny wniosek, iż wyrażenie „huh” (lub równoważne, tak jak polskie „ha”) wydaje się istnieć w każdym ludzkim języku, przy czym niestety nie wiadomo, dlaczego tak się stało.

Na koniec nagroda w dziedzinie królowej nauk – matematyki. Nie sposób pominąć wyróżnienia dla znakomitych w tej materii austriackich uczonych, którzy zastosowali techniki matematyczne dla zrozumienia, w jaki sposób marokański władca, Mulaj Ismail zwany „Krwiożerczym”, mógł zostać ojcem 888 dzieci w latach 1697-1727... Już od dziś z niecierpliwością czekamy na kolejną edycję „Antynobli” w 2016 r.

[1] <http://www.improbable.com/ig/winners/#ig2015>



Nowa metoda wykrywania nowotworów

Do medycyny przyszłości zaliczymy być może opracowaną właśnie metodę wykrywania nowotworów jelita grubego i płuc, we wczesnym ich stadium, poprzez detekcję ich biomarkerów za pomocą specjalnego „nanoporowatego” skanera. Zasadniczą częścią tego urządzenia jest ultracienka membrana silikonowa z porami o wymiarach nano, przez którą podczas przepuszczania prądu elektrycznego transportowane są jony soli. Oddziałują one z DNA i innymi cząsteczkami, noszącymi ładunek elektryczny, a gdy DNA przechodzi z jednej strony membrany na drugą, obecne





Polska rewolucja w leczeniu cukrzycy?

Czas na polski akcent wśród ciekawostek. Wiadomo, że zachorowalność na cukrzycę o różnych postaciach stanowi coraz poważniejszy problem rozwiniętych społeczeństw. Istnieją różne metody leczenia tej choroby, w tym terapia insuliną, którą na ogół trzeba przyjmować do końca życia. Niedawno pojawiła się szansa na wprowadzenie nowatorskiej, może nawet rewolucyjnej metody opartej na limfatycznym regulatorze autoimmunologicznym, a opracowanej przez zespół prof. Piotra Trzonkowskiego z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Pobrane z krwi komórki regulujące odporność – limfocyty T – są namnażane poza organizmem (*in vitro*) i podawane z powrotem po to, aby proces autoimmunologiczny, odpowiedzialny za rozwój cukrzycy typu 1, uległ osłabieniu. Według najnowszych doniesień udało się u niektórych pacjentów cofnąć symptomy cukrzycy, czyli osiągnąć remisję tej choroby, na okres nawet trzech lat, w trakcie których nie było konieczne przyjmowanie przez nich insuliny. Obiecujące wyniki tej terapii przełożą się na możliwości jej stosowania w znacznie większym zakresie pod warunkiem uzyskania odpowiedniego dofinansowania tego projektu. Na szczęście pomoc w tym zakresie zadeklarowało ostatnio Ministerstwo Infrastruktury i Rozwoju. Trzymamy kciuki za sukces kolejnego polskiego pomysłu!

- [1] <http://wiadomosci.onet.pl/trojmiasto/gdansk-rewolucja-w-leczeniu-cukrzycy-to-prawdziwy-fenomen/mvd3hp#.VgK7iaXIHq4.email>
 [2] <http://gdansk.tvp.pl/21754316/leczenie-cukrzycy-przy-wsparciu-ministerstwa>
 [3] <http://www.medexpress.pl/lekarz/cukrzyca-terapie-przyszlosci/49664/>
 [4] <http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,406592,wasiak-obiecuje-pomoc-w-komercjalizacji-metody-leczenia-cukrzycy.html>

w niej pory działają jak swoisty skaner molekularny, dostarczając informacji optycznej i elektrycznej o długości łańcucha DNA i sekwencji zasad nukleotydowych. W ten sposób wykrywa się niewielkie zmiany w nukleotydach, które wcześniej zidentyfikowano jako ważny biomarker nowotworów jelita grubego i płuc. Ambitny projekt realizowany od 15 lat przez zespół prof. A. Mellera z *Technion-Israel Institute of Technology* jest nadal rozwijany pod kątem diagnozowania epigenetycznych zmian na poziomie pojedynczych cząsteczek.

- [1] http://nt.interia.pl/raporty/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-nowy-sposob-wykrywania-nowotworow-we-wczesnym-stadium_nld,1884221
 [2] <http://www.specialtypharmacytimes.com/news/nanopore-scanning-may-detect-biomarkers-in-cancer-cells>

Grafenowy supersmar

Zminimalizowanie zużycia paliwa i oleju dla pokonania tarcia między elementami silnika i napędu samochodów pozostaje jednym z głównych celów badań prowadzonych przez konkrecy samochodowe. Badania takie mają charakter zarówno eksperymentalny, jak i teoretyczny, co w tym ostatnim przypadku oznacza komputerowe modelowanie (symulację) właściwości różnych materiałów. Ostatnio w *Argonne National Laboratory* w Chicago przeprowadzono obliczenia sugerujące, że optymalne właściwości może wykazywać smar oparty na grafenie – substancji o niskiej reaktywności oraz nieprzepuszczalnej dla cieczy i gazów, dzięki czemu ograniczeniu uległby zarazem postęp korozji powierzchni ścierających się części. Takie numeryczne eksperymenty, wymagające komputerów o najwyższej mocy obliczeniowej, stanowią interesujący przykład modelowego projektowania nowych materiałów.

Na pewnym etapie obliczeń zajęto się problemem niestabilności wykazywanych przez współczynnik tarcia między grafenem a powierzchnią stalowej kuli, pokrytą warstwą amorficznego węgla o pewnych cechach diamentu (tzw. węgiel diamentopodobny, ang. *Diamond-like carbon* (DLC)). Okazało się, że tę niekorzystną niestabilność można powiązać ze spłaszczaniem się zwojów grafenu pod wpływem nacisku, a zapobieżenie temu procesowi pozwoliłoby zarówno na zmniejszenie, jak i ustabilizowanie tarcia.

Drogą dalszych obliczeń wykazano, że efekt taki powinien być możliwy po połączeniu grafenu z nanocząstkami węgla diamentopodobnego, co oznacza zaprojektowanie stosownego materiału *hybrydowego*. Pozostaje jednak poważny problem praktyczny – taki oparty na grafenie hybrydowy smar spełnia swoje zadanie jedynie w suchym środowisku, a więc może być wykorzystywany, np. w napędach twardych dysków, ale oczywiście nie w samochodach. Prace nad stworzeniem nowego smaru nie zostały więc jeszcze zakończone i same w sobie stanowią interesujący przykład zupełnie innego postępowania niż czysto eksperymentalne wytwarzanie nowych materiałów.

- [1] <http://biznes.interia.pl/wiadomosci/news/grafen-umozliwi-supersmarowanie,2150293,4199>



Chemiczne rośliny nieorganiczne błony półprzepuszczalne

Marek Ples

Wśród bardzo wielu doświadczeń chemicznych można wyróżnić pewną ilość takich, które mimo tego, że nie mają praktycznego zastosowania, to jednak są przydatne z innych powodów. Mogą na przykład ukazywać w wyjątkowo przejrzysty sposób skomplikowane zależności lub olśniewać wspaniałym efektem wizualnym. Do takich właśnie doświadczeń należą chemiczne ogrody, po raz pierwszy opisane już w 1646 roku przez niemieckiego aptekarza i alchemika Johanna Rudolfa Glaubera [1].

Muszę przyznać, że darzę to doświadczenie wielkim sentymentem: było ono jednym z pierwszych, jakie przeprowadziłem w swoim życiu. Myślę, że było ono też jednym z powodów, dla których zainteresowałem się głębiej tą piękną dziedziną wiedzy, jaką jest chemia.

Oryginalne doświadczenie polega na dodaniu kryształów soli niektórych metali przejściowych do roztworu krzemianu sodu Na_2SiO_3 lub potasu K_2SiO_3 , zwanego powszechnie szkłem wodnym. Efektem jest spontaniczne powstawanie kolorowych wykwitów o formie przywodzącej na myśl rosnące rośliny. Wykorzystanie soli różnych metali, takich jak, na przykład, żelazo Fe, miedź Cu, nikiel Ni, kobalt Co i innych, zapewnia spektakularny efekt różnokolorowych „roślin” o fantazyjnych kształtach, składających się na piękne „ogrody” (Fot.1) [2] [3].



Fot.1 – Chemiczne ogrody krzemianowe

Ta wersja doświadczenia jest powszechnie znana – jest wspomniana nawet w dziełach literatury pięknej [4].

Znacznie mniej znany jest fakt, że podobne chemiczne ogrody można też wyhodować całkowicie rezygnując z wykorzystania krzemianów. Właśnie to chciałbym zaproponować szanownemu Czytelnikowi.

Doświadczenie

Dla wykonania doświadczenia potrzebujemy jedynie dwóch substancji. Są to:

- siarczan(VI) miedzi(II) CuSO_4 ,
- heksacyjanożelazian(II) potasu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

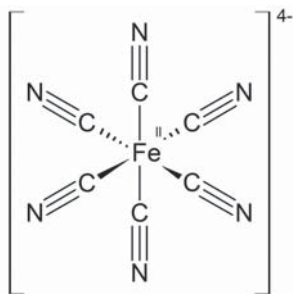
Bezwodny siarczan(VI) miedzi(II) jest silnie higroskopijną substancją barwy białej. Uwodniony, w postaci pentahydratu $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jest niebieski (Fot.2). W postaci krystalicznej sól ta bywa nazywana wiotriolem miedzi lub sinym kamieniem. W naturze występuje w sąsiedztwie pokładów rud miedzi jako minerał chalcantyt.



Fot. 2 – Kryształy uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II) $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Heksacyjanożelazian(II) potasu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nazywany też żelazocyjankiem potasu lub żółtą solą Gmelina należy do grupy cyjanożelazianów(II). Są to sole kompleksowe, w których atomem centralnym jest żelazo na II stopniu utlenienia, a ligandami 6 anionów cyjanokowych (Rys.1).

Sól ta formuje żółte kryształy (Fot.3). Z racji dużej trwałości kompleksu związek ten jest uznawany za nietoksyczny. Trzeba jednak pamiętać, że w jego reakcji z mocnymi kwasami dochodzi do uwalniania silnie toksycznego cyjanowodoru HCN w myśl równania reakcji (na przykładzie

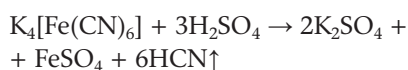


Rys.1 – Wzór strukturalny anionu heksacyjanożelazianowego(II)



Fot. 3 – Kryształy trihydratu heksacyjanożelazianu(II) potasu $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

rozcieńzonego kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4):

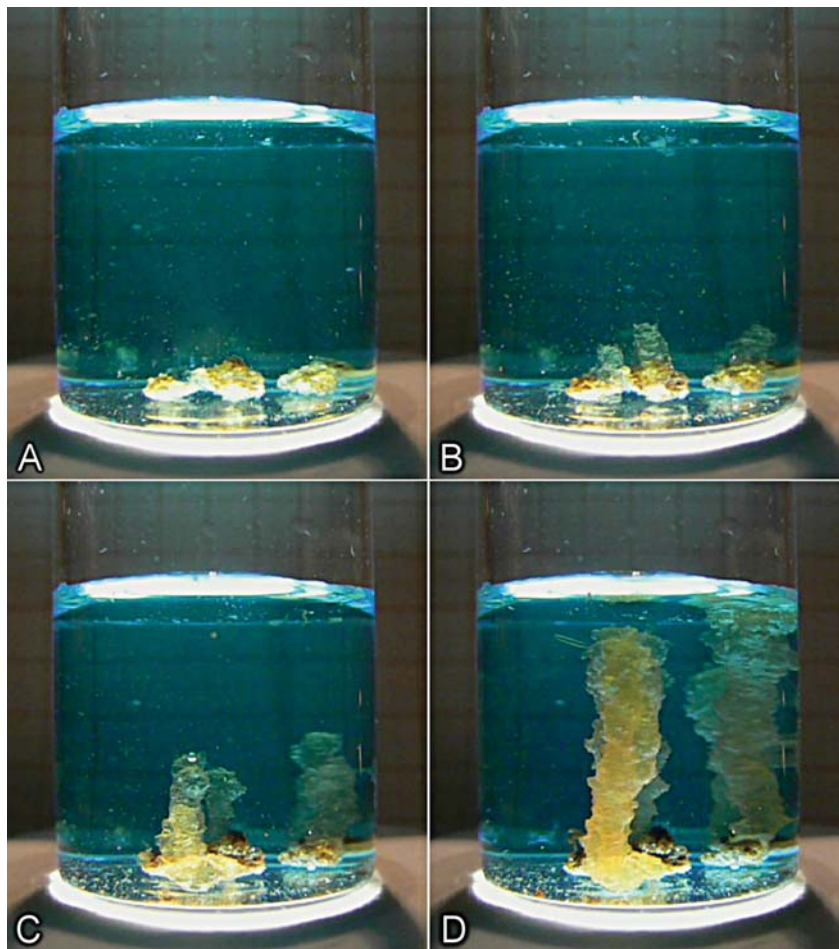


Z tego powodu trzeba unikać jakiegokolwiek kontaktu heksacyjanożelazianu(II) z kwasami!

Należy zaznaczyć, że w doświadczeniu używamy właśnie heksacyjanożelazianu(II) potasu $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, a nie podobnego związku, jakim jest heksacyjanożelazian(III) potasu $K_3[Fe(CN)_6]$. Łatwo je jednak odróżnić od siebie, ponieważ ten ostatni tworzy czerwone kryształy.

Przygotowanie doświadczenia nie jest trudne: trzeba sporządzić jedynie roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) w wodzie. Jego stężenie powinno wynosić około 5% [5]. I to już wszystko. Teraz do roztworu wystarczy wrzucić jeden lub kilka niewielkich kryształów heksacyjanożelazianu(II) potasu, co można zobaczyć na Fot.4A.

Już po chwili można zauważyć interesujące zjawisko: krysz-



Fot. 4 – Etapy wzrostu struktury; A – 0s (moment umieszczenia kryształów $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ w roztworze $CuSO_4$), B – 20 s, C – 90 s, D – 240 s; naczynie podświetlono od dołu

tały ciemniej i jakby pęcznieją. Po chwili zaczynają się wokół nich formować brunatne struktury przypominające pnące się do góry kielki roślin (Fot.4B). Twory te rosną z prędkością zauważalną gołym okiem. Po kilku minutach powstają obiekty kojarzące się z racji swego wyglądu ze strukturami biologicznymi: przypominają one fantastyczne grzyby lub rośliny (Fot.4C i D). Warto zauważyć, że ich wzrost nie jest równomierny, lecz odbywa się skokowo. Dla ciekawszego efektu wizualnego naczynie można podświetlić od spodu.

Powstające struktury są bardzo delikatne, dlatego podczas doświadczenia należy w miarę możliwości wyeliminować wstrząsy naczynia reakcyjnego.

Po pewnym czasie wzrost „roślin” ulega wyraźnemu spowol-

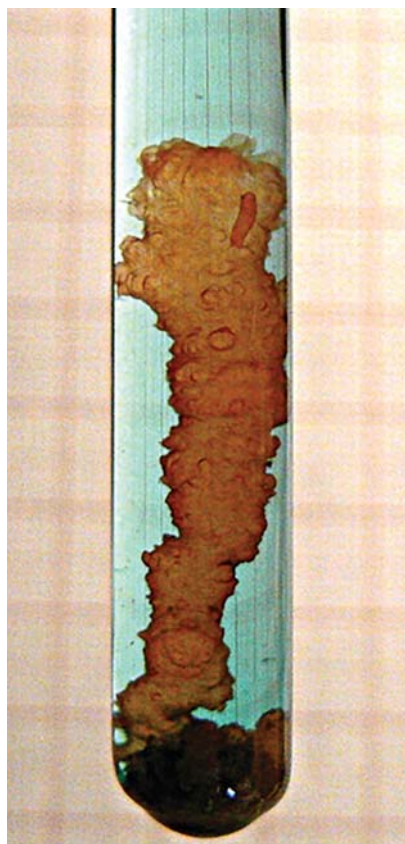
nieniu, a w końcu ustaje. Dojrzałe struktury wyraźnie ciemniej. Całe doświadczenie trwa zwykle do kilkunastu minut, jednak ma na to wpływ na przykład temperatura roztworu – jego podgrzanie powoduje pewne przyspieszenie procesu. Efekt finalny przedstawia Fot.5.



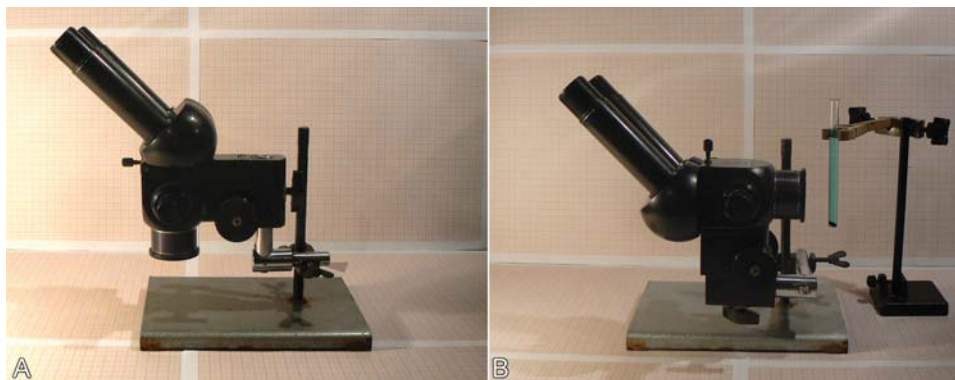
Fot. 5 – Heksacyjanożelazianowy(II) ogród chemiczny

Dla dokładniejszego prześledzenia procesu wzrostu opisywanych struktur można zastosować nieco inną procedurę, tj. wykorzystać tylko jeden kryształ heksacyjanożelazianu(II), a reakcję prowadzić w probówce lub zatopionej na końcu rurce szklanej o niewielkiej (<10mm) średnicy.

Dzięki wykorzystaniu wąskiego naczynia łatwiej obserwować wzrost struktury przy wykorzystaniu choćby szkła powiększającego. Chcąc prowadzić obserwacje przy większych wartościach powiększeń można skorzystać z mikroskopu stereoskopowego. Najlepiej nadają się tu mikroskopy starszego typu, które można umieścić na dowolnym statywie, np. laboratoryjnym. Jest to przydatne dlatego, że w tym przypadku tubus mikroskopu proponuję umieścić z oczywistych powodów nie pionowo, jak to się robi najczęściej (Fot.7A), lecz poziomo (Fot.7B). Przydają się tu różnego rodzaju łączniki laboratoryjne.



Fot. 6 – Dojrzała struktura w probówce



Fot. 7 – Mikroskop stereoskopowy МБС-2; А – konfiguracja pionowa, В – konfiguracja pozioma wykorzystana w doświadczeniu

Można też oczywiście zastosować inne rozwiązania. Dobrym pomysłem wydaje się użycie nowoczesnego mikroskopu cyfrowego produkowanego seryjnie lub wykonanego z wykorzystaniem taniej kamery internetowej [6]. Do uzyskania kolejnych zdjęć wykorzystano właśnie tę ostatnią metodę. Jest ona warta polecenia choćby z tego względu, że umożliwia bezpośrednią obserwację dla większej liczby zainteresowanych, ponieważ obraz może być transmitowany w czasie rzeczywistym na ekran komputera lub za pomocą rzutnika multimedialnego na ekran ścienny.

Obserwacje wzrostu struktury najkorzystniej jest prowadzić na dosyć wczesnych stadiach, kiedy odbywa się on z łatwością do zauważenia prędkością (Fot.8).

Można stwierdzić wtedy, że od głównej osi tworzenia odchodzi wiele bąblowatych wyrostków. Budowa analizowanych struktur jest przy tym raczej jednorodna. Pod tym względem nie znajdujemy tu istotnych różnic między częściami tworzenia: dolną, środkową i szczytową. Należy zauważyć jednak, że szczyt ma zwykle nieco jaśniejszą barwę niż pozostałe rejon, co widać na Fot.9.

Wyjaśnienie

Dla wyjaśnienia, w jaki sposób określone substancje chemiczne formują twory przypominające

żywe rośliny, musimy przypomnieć sobie o zjawisku osmozy.

Osmoza ma miejsce wtedy, gdy dwa roztwory o różnym stężeniu rozdzielimy tzw. błoną lub membraną półprzepuszczalną. Błona taka jest przepuszczalna dla cząstek rozpuszczalnika, stanowi jednak przeszkodę dla cząstek substancji rozpuszczonej. Osmoza spontanicznie zachodzi od roztworu o niższym stężeniu do roztworu o wyższym, prowadzi więc do wyrównania stężeń obu roztworów. Efektem tego jest powiększenie się objętości roztworu początkowo bardziej stężonego, zmniejszanie zaś mniej stężonego (Rys.2). Powoduje to powstanie pewnego ciśnienia, nazywanego ciśnieniem osmotycznym.

Osmoza ma bezpośredni związek z formowaniem się struktur. Po wrzuceniu kryształu heksacyjanożelazianu(II) potasu dochodzi do jego reakcji z siarczanem(VI) miedzi(II), co prowadzi do powstania brunatnego heksacyjanożelazianu(II) miedzi(II) o wzorze $Cu_2[Fe(CN)_6]$. Co ważne, związek ten jest w wodzie praktycznie nierozpuszczalny, więc formuje szczelną warstwę na powierzchni kryształu. Myślę, że Czytelnik już się domyśla, że owa cienka warstwa ma cechy błony półprzepuszczalnej. Wewnątrz powstałego pęcherzyka stężenie rozpuszczonej soli jest dużo większe niż na zewnątrz, więc na skutek osmozy ciśnienie w jego wnętrzu



Fot.8 – Stosunkowo wczesny etap wzrostu struktury

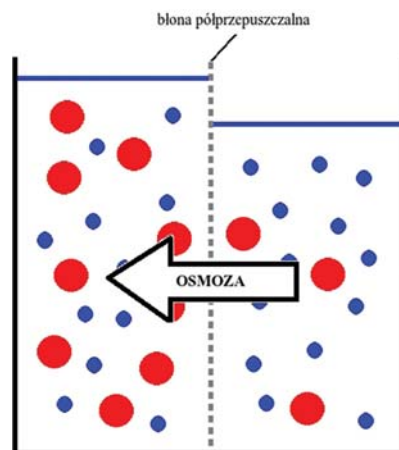
rośnie. Powoduje to wzrost naprężenia błony, rozdęcie powstałego pęcherzyka i w końcu jego pęknięcie. Wtedy część roztworu wylewa się z wnętrza pęcherzyka, dochodzi do kolejnej reakcji i powstania nowego fragmentu błony. Ta sekwencja zdarzeń powtarza się wielokrotnie, dając w końcu formy podobne do roślin.

Znajduje to także potwierdzenie w budowie tworów widocznych na Fot.9 – bąblowate wyrostki są pozostałością po pęknięciach błony półprzepuszczalnej.

W ten sam sposób powstają wspomniane na początku krzemianowe ogrody chemiczne, z tym jednak, że tam błonę półprzepuszczalną budują odpowiednie krzemiany metali.

Zauważmy, że w górnej części tworu nowopowstała błona jest cieńsza niż w pozostałych rejonach, co objawia się jej jaśniejszą barwą. Z tego powodu pęka ona najłatwiej właśnie w tym punkcie, przez co cały twór ma tendencję do wydłużania się. Dlaczego jednak „rośliny” rosną do góry? Jest to spowodowane ciśnieniem hydrostatycznym i siłą wyporu. Dowiedziono tego w próbach wytworzenia wspomnianych struktur w warunkach mikrogravitacji na Międzynarodowej Stacji Kosmicznej ISS. Przy braku siły wyporu nie dochodziło wtedy do ich wytworzenia, lub powstające wypustki rozrastały się w przypadkowych kierunkach [7].

Myślę, że opisane doświadczenie w interesujący sposób ukazu-



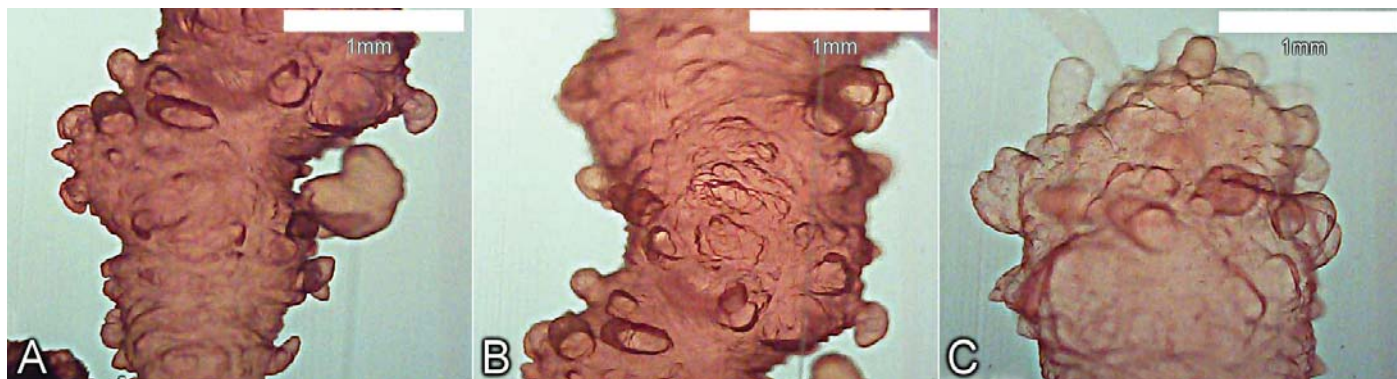
Rys.2 – Osmoza; niebieskie – cząstki rozpuszczalnika, czerwone – cząstki substancji rozpuszczonej

je zjawisko osmozy, które często wydaje się jednym z trudniej uchwytnych w życiu codziennym fenomenów. Trzeba jednak pamiętać, że pełni ono niebagatelną rolę w tym najciekawszym zjawisku, które nazywamy życiem – wiele błon biologicznych jest przecież właśnie błonami półprzepuszczalnymi [8].

mgr Marek Ples

marek.ples@o2.pl

www.weirdscience.eu



Fot. 9 – Zbliżenia otrzymanych struktur; A – część dolna, B – środkowa, C – szczytowa

Literatura:

- [1] Glauber J. R., *Furni novi philosophici Oder Beschreibung einer New-erfundenen Distilir-Kunst*, vol. 2, Amsterdam, 1646,
- [2] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, 2001, str. 23-24,
- [3] Sękowski S., *Efektowna Chemia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1988, str. 147-150,
- [4] Mann T., *Doktor Faustus*, rozdz. II, Wydawnictwo Muza, Warszawa, 2008,
- [5] Sękowski S., *Efektowna Chemia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1988, str. 150-151,
- [6] Ples M., *Nieprzyzwoicie tani mikroskop*, Biologia w Szkole, 4 (2015), Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 55-60,
- [7] Cartwright J.H.E., Escibano B., Sainz-Diaz C.I., Stodieck L.S., *Chemical Garden Formation, Morphology, and Composition. II. Chemical Gardens in Microgravity*, Langmuir, 27(7), 2011, str. 3294-3300,
- [8] Alberts B., Bray D., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K., Walter P., *Podstawy biologii komórki. Wprowadzenie do biologii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.

Chemiczne węże

Wśród niezliczonych reakcji chemicznych są i takie, podczas których stały produkt osiąga znacznie większą objętość niż substraty przemiany.

Iwona Orlińska

Przy odpowiedniej aranżacji eksperymentu uzyskany efekt przypomina wijącego się na wszystkie strony węża (choć mnie bardziej kojarzy się z kiełkującymi – niczym na przyspieszonym filmie – roślinami). W niniejszym artykule chcę przedstawić kilka najbardziej znanych doświadczeń tego typu, zwrócić uwagę na potencjalne zagrożenia podczas ich wykonywania, a także zasygnalizować możliwości dydaktycznego wykorzystania tych prób.

Węże faraona

To z pewnością najpiękniejsze „chemiczne węże”, ale i najgroźniejsze. Bardzo widowiskowy eksperyment zdecydowanie nie nadaje się do wykonania w szkole, ale tego klasycznego doświadczenia nie można pominąć w zestawieniu. Opisy eksperymentu (wraz z preparatyką potrzebnego związku) znajdują się w literaturze dostępnej także w języku polskim [1, 2], a przede wszystkim w zasobach Internetu (słowa kluczowe dla wyszukiwarki: „węże faraona”, „Pharaoh’s serpent”, „Pharaoh’s snake”). Jednak dla spokoju sumienia nie prezentujemy tej próby swoim uczniom. W tym przypadku muszą wystarczyć filmowane pokazy (również do znalezienia w Internecie).

Mimo nazwy doświadczenia starożytni Egipcjanie z pewnością nie znali „węża faraona”. Autorzy pozycji [3] podają, że jej odkrywcą był Friedrich Wöhler w roku 1821, a próbę często prezentowano na jarmarkach jako kuglarską sztuczkę. Natomiast według [2] reakcja została odkryta prawie wiek później, a jej autorem jest J. Knox (1909). Doświadczenie polega na termicznym rozkładzie tiocyjanianu (rodanku) rtęci(II) $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ – związku łatwego do otrzymania z azotanu(V) rtęci(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ i rodanku potasu lub amonu (powstający osad jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie). Po wysuszeniu sproszkowany związek miesza się z niewielką ilością kleju (np. gumy arabskiej) i z powstałej masy formuje kulki. Po wysuszeniu i podpaleniu $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ulega rozkładowi według następującego, najczęściej podawanego równania (choć autor [2] twierdzi, że nie ma jednego wiarygodnego zapisu przebiegu tej reakcji):



To właśnie porowaty azotek węgla C_3N_4 ma być odpowiedzialny za efekt doświadczenia – zwiększenie objętości produktu w porównaniu z użytym do eksperymentu substratem. Jednak podczas próby powstaje również toksyczny dwusiarczek węgla CS_2 , a siarczek rtęci(II) HgS w podwyższonej temperaturze reaguje z tlenem z powietrza:



„Węże faraona”. (autor: Ruten/Wikimedia Commons)

O toksyczności par rtęci nie trzeba już dziś nikogo przekonywać (autor [2] proponuje przykrycie płonącej kulki $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ zlewką, na której ściankach osadzą się wyraźnie widoczne kropelki metalicznej rtęci). Sądzę, że to ostatnie równanie uświadomi uczniom, dlaczego tak atrakcyjnego eksperymentu nie wykonuje się w szkole (co można wykorzystać na zajęciach poświęconych zagadnieniom związanym z ochroną środowiska).

Węże chromianowe

Znacznie bezpieczniejszym doświadczeniem jest próba zaproponowana w [1].

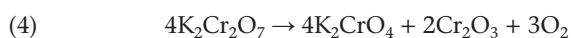
Doświadczenie 1. Węże chromianowe.

Sprzęt i odczynniki: azotan(V) potasu KNO_3 , dichromian(VI) potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, cukier spożywczy (sacharoza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), denaturat.

Przebieg doświadczenia: mieszamy ze sobą azotan(V) potasu, dichromian(VI) potasu i cukier w proporcji wagowej 1:2:3 (w podanej kolejności). Po wysypaniu związków do moździerza porcelanowego ucieramy kryształki na jednorodny proszek. Mieszaninę zwilżamy kilkoma kroplami denaturatu i formujemy niewielkie stożki, które następnie umieszczamy na niepalnej płytce (metalowej lub ceramicznej). Po wyschnięciu podpalamy je zapałką.

Obserwacje: Ze stożków „wyrastają” zabarwione na ciemnozielono, wijące się odnogi, podobne do pełzających wężów. Równocześnie wydziela się dym o zapachu karmelu.

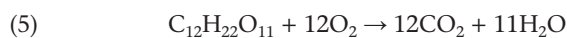
Wnioski: silne utleniacze (KNO_3 i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) reagują z substancją organiczną (sacharoza). Wydzielające się ciepło ułatwia rozkład utleniaczy:



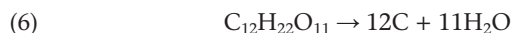


Doświadczenie 1. „Wężę chromianowe”.

O postawieniu tlenku chromu(III) świadczy zielone zabarwienie powierzchni utworzonego „węża”. Powstający tlen zużywany jest na spalanie sacharozy (Cr_2O_3 stosuje się jako katalizator utleniania; związek ułatwia zachodzenie poniższej reakcji):



Pod wpływem wysokiej temperatury cukier topi się i częściowo rozkłada (zapach karmelu):



Stopiony cukier, produkty jego rozkładu oraz pozostałości utleniaczy zostają nasycone powstającymi gazami (dwutlenek węgla i para wodna), co powoduje efekt „puchnięcia”, objawiający się jako odnogi wyrastające z mieszanej reakcyjnej.

Uwagi: doświadczenie ilustruje utleniające własności związków chromu(VI) i azotanów(V). Zielona barwa powierzchni „węża” ułatwia zidentyfikowanie produktu re-

dukcji dichromianu(VI). Ze względu na toksyczne własności związków chromu(VI) próbę powinien wykonać nauczyciel w formie pokazu (nie należy wdychać pyłu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Czarne wężę

Efektem kolejnego doświadczenia jest wąż w kolorze czarnym. Eksperyment można obejrzeć w zasobach Internetu (słowa dla wyszukiwarki: „czarne wężę”, „black snakes”, „sugar snakes”, „carbon snakes”). Ponieważ w następnej próbie także wyprodukujemy czarnego węża, do słów kluczowych warto dodać wyrażenie „kwas siarkowy” lub „sulphuric acid”, aby wyniki wyszukiwania były trafniejsze.

Doświadczenie 2. Kwasowy czarny wąż.

Sprzęt i odczynniki: cukier spożywczy, stężony roztwór kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 .

Przebieg doświadczenia: cukier wsypujemy do małej zlewki (ok. $\frac{1}{2}$ wysokości naczynia), wlewamy roztwór H_2SO_4 (ok. $\frac{1}{3}$ objętości cukru), a następnie mieszamy zawartość szklaną bagietką.

Obserwacje: wkrótce po zmieszaniu cukier zaczyna ciemnieć, staje się czarny, a następnie masa „wychodzi” ze zlewki w kształcie wydłużonego walca.

Wnioski: pod wpływem stężonego roztworu H_2SO_4 następuje dehydratacja cukru według równania (6), co powoduje ciemnienie zawartości zlewki. Kwas siarkowy(VI) w postaci stężonego roztworu stosowany jest jako środek odwadniający, np. podczas suszenia substancji w eksykatorze. Pozostałości po odwodnieniu cukru zostają nasycone parą wodną (podczas mieszania H_2SO_4 z wodą wydziela się dużo ciepła), co powoduje znaczne zwiększenie ich objętości.

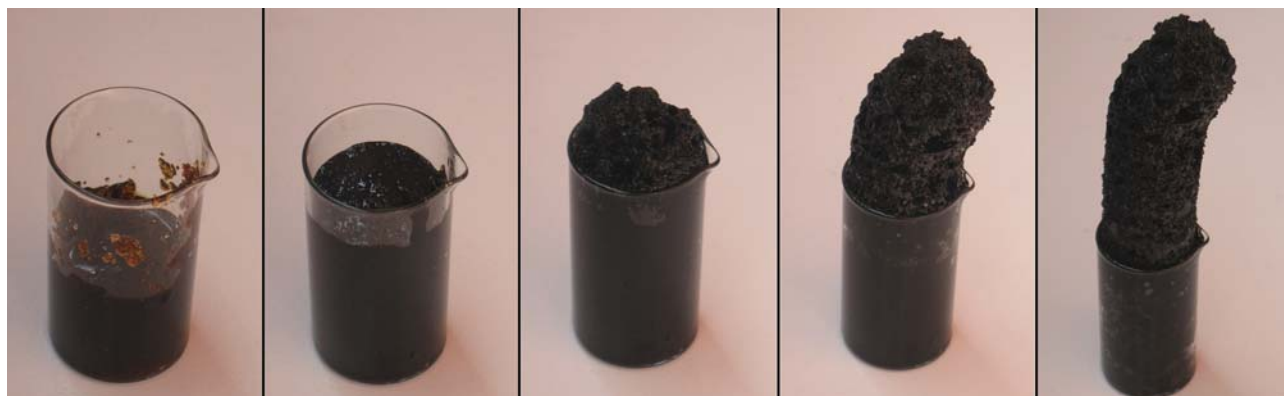
Uwagi: wynik próby jest ilustracją silnie higroskopijnego charakteru stężonego roztworu H_2SO_4 , a także świadczy o zawartości węgla w materiale organicznym. Ze względu na konieczność operowania żującym roztworem eksperyment wykonuje nauczyciel. Bezwzględnie należy zastosować się do zaleceń laboratoryjnego BHP: chronić oczy i ręce (obserwujący doświadczenie również powinni nosić okulary ochronne), a stół laboratoryjny przykryć folią z tworzywa sztucznego (np. polietylenową).

Ostatnie doświadczenie jest przeznaczone do samodzielnego wykonania przez uczniów. Do próby potrzebne będą tylko bezpieczne odczynniki, nasi wychowankowie mogą zatem, oczywiście po udzieleniu im instruktażu BHP, przeprowadzić eksperyment w domu (a raczej na zewnątrz pomieszczeń mieszkalnych). Sfilmowane doświadczenie znajdziemy w Internecie (słowa kluczowe jak przy poprzednim eksperymencie), a opis w pozycji [3].

Doświadczenie 3. Bezpieczny czarny wąż.

Sprzęt i odczynniki: cukier spożywczy, wodorowęglan sodu NaHCO_3 (soda oczyszczona; produkt dostępny w sklepach spożywczych) oraz denaturat.

Przebieg doświadczenia: mieszamy cukier z sodą w proporcji 4:1 (ale nie trzeba rygorystycznie przestrzegać dokładności). W suchym piasku wykonujemy płytki dołek i wlewamy do niego niewielką ilość denaturatu. Następnie wsypujemy porcję sporządzonej mieszaniny i podpalamy denaturat.



Doświadczenie 2. „Kwasowy czarny wąż”

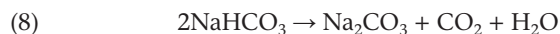
Obserwacje: wkrótce na powierzchni mieszaniny pojawiają się ciemne bąble, szybko powiększające swoją objętość. Efekt przypomina wypływającego z kryjówki węża.

Wnioski:

Płonący denaturat (roztwór etanolu) dostarcza dużo ciepła:



Jest ono zużywane do rozkładu wodorowęglanu sodu:



Pod wpływem wysokiej temperatury zachodzi również topienie oraz spalanie i częściowe zwęglanie cukru według równań reakcji (5) i (6). Stopiony cukier i jego zwęglone pozostałości zostają nasycone wydzielanymi gazami (dwutlenkiem węgla i parą wodną), które powodują ich puchnięcie. Gdy wyrośnięty „wąż” ostygnie, można go dotknąć palcami – z łatwością się rozsypie. W środku tworzy prawie nic, tylko delikatny ciemny szkielecik z dużymi porami.

Uwagi: doświadczenie może być wykorzystane jako pokaz właściwości wodorowęglanów, które łatwo ulegają rozkładowi termicznemu ($NaHCO_3$ zaczyna się rozkładać już od ok. 60°C). Podczas doświadczenia wystarczy zachować zwykłe zasady ostrożności przy posługiwaniu się ogniem. Eksperyment warto wykonać na zewnątrz, ponieważ mieszanka reakcyjna może dymić i wydziela wyraźny zapach karmelu.

Doświadczenie – choć z pozoru wyglądające prosto – ma swoje wymagania co do warunków przeprowadzenia. Pierwsze próby mogą zatem się nie udać. Aby nie zniechęcać uczniów niepowodzeniami (choć ambitniejsi z nich mogą się pokusić o samodzielne „rozgrzylenie” problemu), podaję kilka praktycznych rad:

- należy użyć cukru o dość dużych kryształach, a nie cukru pudru. Między kryształami powinno znajdować się powietrze, co ułatwi spalanie denaturatu i cukru. Z tego też powodu składniki należy wymieszać, a nie ucierać na proszek. Mieszankę w dołku w piasku nie należy również ubijać, tylko ją wsypać do otworu.
- piasek musi być suchy, inaczej na odparowanie wilgoci zostanie zużyte dużo wydzielonego w wyniku spalania denaturatu ciepła.
- nie należy wlewać za dużo denaturatu, piasek ma być nim tylko zwilżony. Aby denaturat nie wsiąkał zbyt szybko w podłoże, cienką warstwę piasku można usy-



Doświadczenie 3. Przygotowanie eksperymentu.



Doświadczenie 3. Rosnący „wąż”.

pać na metalowej lub ceramicznej płytce. Zamiennikiem denaturatu jest podpałka do grilla.

- próby należy rozpocząć od niewielkich ilości mieszaniny (wielkości łyżeczki do herbaty), a dopiero po poznaniu warunków reakcji zwiększać skalę doświadczenia.



Doświadczenie 3. W pełni wyrośnięty „bezpieczny czarny wąż”.

Przedstawione eksperymenty są bez wątpienia bardzo atrakcyjne wizualnie i dość łatwe do przeprowadzenia. Sądzę, że każdy chemik powinien je znać i wykonać. Oczywiście oprócz „węża faraona”, którego to doświadczenia – powtarzam ponownie – od żadnym pozorem nie różni w szkole. Jego prezentację „na żywo” pozostawmy specjalistom podczas pokazów.

mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Literatura:

[1] S. Sękowski, *Ciekawe doświadczenia część I*, PZWS, Warszawa, 1970, s. 127-132.
 [2] P. Leszczyński, Węże faraona, „Kurier chemiczny” 2/1995, s.35-36.
 [3] H.W. Roesky, J. Möckel, *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1998, s. 20-22.

Analiza kationów

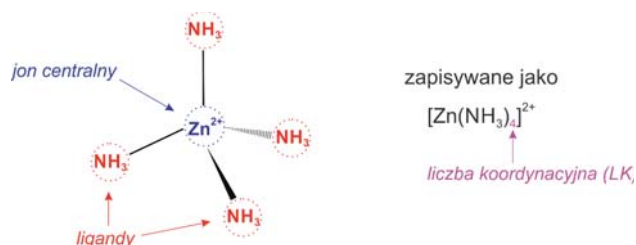
– przykład zajęć kółka chemicznego

Niniejszy artykuł jest propozycją zajęć pozalekcyjnych, których celem jest poszerzenie wiedzy uczniów na temat związków kompleksowych oraz, co szczególnie ważne, utrwalenie wybranych aspektów z nowej podstawy programowej. Zagadnienia poruszane w artykule są przedstawione w formie uproszczonej, dostosowanej do poziomu uczniów liceum ogólnokształcącego.

Michał Płotek, Karol Dudek, Tomasz Wichur

Wprowadzenie

Związki kompleksowe, czy też związki koordynacyjne¹, to związki, w których wyróżnić można atom (jon) centralny oraz otaczające go ligandy (rysunek 1). Charakterystyczną cechą wszystkich związków kompleksowych jest posiadanie wiązania koordynacyjnego (wiązania donorowo-akceptorowego). W przedstawionym na rysunku 1 jonie tetraaminacynku występują 4 wiązania koordynacyjne. Specyficzność wiązania koordynacyjnego polega na tym, że oba elektrony tworzące wiązanie (wspólna para elektronowa) pochodzą od jednego atomu. Ta cecha odróżnia wiązanie koordynacyjne od wiązania kowalencyjnego, w którym to oba atomy tworzące wiązanie przekazują do wspólnej pary po jednym elektronie. Atom przekazujący parę elektronową do wiązania nazywamy donorem pary elektronowej, natomiast atom przyjmujący parę elektronową donora nazywamy akceptorem pary elektronowej (stąd nazwa wiązania – wiązanie donorowo-akceptorowe). Wiązanie koordynacyjne oznacza się przy pomocy strzałki. Strzałka wychodzi od atomu będącego dawcą pary elektronowej i jest skierowana grotem w stronę akceptora tej pary.



Rysunek 1. Budowa jonu kompleksowego na przykładzie kationu tetraaminacynku.

Analiza jakościowa kationów w ujęciu klasycznym

Analiza jakościowa kationów ma na celu wykrycie obecności danego kationu w badanej próbce. W praktyce wykorzystywana jest między innymi przez przemysł farmaceutyczny w analizie próbek wody. Woda wykorzystywana do produkcji leków, tzw. woda oczyszczona, musi być bowiem całkowicie pozbawiona wybranych jonów szkodliwych dla organizmu, czy też wchodzących w interakcje ze składnikami leku. W klasycznym podejściu do analizy jakościowej wyróżniamy 5 grup analitycznych kationów. Każda z nich, oprócz piątej, posiada swój odczynnik grupowy, z którym tworzy trudno rozpuszczalną sól. W grupie V pozostają kationy nie wytrącające się w postaci osadu przy użyciu żadnego z odczynników grupowych. Opisany podział przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podział kationów na grupy analityczne.

Grupa	Kationy wchodzące w skład danej grupy	Odczynnik grupowy
I	Hg_2^{2+} , Ag^+	$\text{HCl}_{(\text{aq})}$
II	Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ + $\text{HCl}_{(\text{aq})}$
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(\text{aq})}$ + $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$
IV	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3_{(\text{aq})}$ + $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ + $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$
V	Li^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	brak odczynnika grupowego

¹ Współcześnie zaleca się stosowanie sformułowania „związek koordynacyjny” do definiowania związku z ligandami nieorganicznymi, natomiast określenie „związek kompleksowy” preferowane jest w przypadku ligandów organicznych. W niniejszym opracowaniu przyjęto jednak wymienność tych terminów.

Klasyfikacja jakościowa wymaga wykorzystania licznych metod i często toksycznych odczynników, co praktycznie wymusza jej prowadzenie w profesjonalnych laboratoriach chemicznych i uniemożliwia jej wykonanie w warunkach szkolnych.

Analiza jakościowa kationów w praktyce szkolnej

W naszej pracy do rozróżniania kationów spotykanych przez uczniów w praktyce szkolnej wykorzystamy pięć podstawowych prób:

- I. analizę płomieniową,
- II. próbę tożsamościową na kation amonu,
- III. zachowanie kationu wobec zasady sodowej (lub potasowej),
- IV. zachowanie kationu wobec wody amoniakalnej,
- V. zachowanie kationu wobec roztworu Na_2SO_4 (K_2SO_4) i Na_3PO_4 (K_3PO_4).

Połączenie tych metod będzie składać się na uproszczony schemat analizy jakościowej kationów, który zostanie omówiony w ostatnim rozdziale. Na początku jednak zapoznamy się z wybranymi próbami.

I. Analiza płomieniowa

Analiza płomieniowa jest jedną z technik stosowanych w analizie jakościowej. Polega na zanurzeniu platynowego drucika w roztworze badanej próbki, a następnie wprowadzeniu go do nieświecącego płomienia palnika.

Wykonanie analizy: Drucik używany do badania wyciągnąć z roztworu kwasu chlorowodorowego i wprowadzić do płomienia palnika, w celu sprawdzenia czystości (drucik nie powinien barwić płomienia). Następnie zanurzyć końcówkę drucika w analizowanym roztworze i ponownie wprowadzić do płomienia palnika. Obserwować powstającą barwę. Po analizie drucik można umieścić ponownie w wyjściowym roztworze kwasu dopiero wtedy, gdy barwa analizowanego jonu zaniknie.

Ćwiczenie I.

Cel ćwiczenia: Zapoznanie z charakterystycznymi kolorami, na jakie barwią płomień palnika jony zebrane w tabeli 2.

Komentarz dla nauczyciela: W przypadku braku dostępu do odczynników zawierających któryś z kationów zamieszczonych w tabeli 2 próbę płomieniową można zaprezentować uczniom z wykorzystaniem licznych filmów dostępnych w internecie.

Materiały: Drucik platynowy, roztwory prostych soli zawierających kationy zgromadzone w tabeli 2, karta pracy (tabela 2)

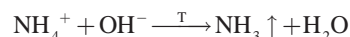
Polecenie: Wykonaj analizę płomieniową z roztworów zawierających jony, których symbole podano w tabeli 2. Zanotuj, jak barwi się płomień pod wpływem poszczególnych jonów.

Tabela 2. Zabarwienie płomienia palnika w obecności wybranego kationu.

Jon	Zabarwienie płomienia
Li^+	
Na^+	
K^+	
Ca^{2+}	
Sr^{2+}	
Ba^{2+}	

II. Próba tożsamościowa na kation amonu

Pod wpływem mocnych zasad, z roztworu zawierającego kationy amonu uwalnia się amoniak. Reakcję przeprowadza się w podwyższonej temperaturze, co powoduje zmniejszenie rozpuszczalności tego gazu i jego obfite wydzielanie z roztworu, co jest wyczuwalne w postaci charakterystycznej woni:



Dodatkowo zbliżony u wylotu probówki wilgotny papierek wskaźnikowy w obecności amoniaku barwi się na kolor niebieski.

Uwagi wstępne dla ucznia: Probówkę ogrzewamy w płomieniu palnika przy użyciu łapy do probówek. W czasie ogrzewania probówki w płomieniu palnika jej wylot bezwzględnie musi być skierowany w stronę tylnej ściany dygestorium. Niedopuszczalne jest ogrzewanie roztworu w probówce w inny sposób. Dodatkowo probówka powinna być delikatnie potrząsana w płomieniu palnika, aby zapewnić równomierne ogrzewanie cieczy i zapobiec jej wytryśnięciu z probówki na skutek przegrzania części roztworu. Przed rozpoczęciem ogrzewania należy skonsultować z nauczycielem prawidłowość przygotowania stanowiska pracy.

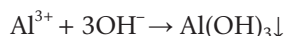
Wykonanie analizy: Do kilku kropeł analizowanego roztworu dodać kilka kropli roztworu zasady sodowej (lub zasady potasowej). Probówkę z mieszaniną ogrzewać w płomieniu palnika. Do wylotu probówki przyłożyć zwilżony wodą destylowaną papierek wskaźnikowy. Zabarwienie papierka na kolor niebieski oraz charakterystyczna woń potwierdzają obecność w analizowanej próbce jonów NH_4^+ .

III. Reakcje z zasadą sodową (lub potasową)

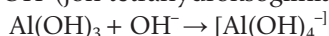
Większość metali tworzy trudno rozpuszczalne wodorotlenki. Część z nich strąca się z roztworów kationów tych metali w postaci białych osadów, inne tworzą osady o charakterystycznej barwie. Znając charakter wodorotlenków tworzonych przez różne jony (schemat 2) zwykle jesteśmy w stanie wykryć ich obecność w badanej próbce. Wodorotlenki o charakte-

rze zasadowym (np. wodorotlenek niklu(II)) nie będą bowiem reagować z roztworami wodnymi innych, mocnych wodorotlenków, co oznacza, że nie będą one rozpuszczalne w nadmiarze odczynnika. Wodorotlenki amfoteryczne zaś charakteryzują się zdolnością do reagowania z roztworami mocnych zasad. Jeżeli w badanej próbce znajdują się przykładowo jony glinu Al^{3+} , to dodając kroplami zasadę sodową będziemy obserwować następujące zmiany:

1. Początkowo wytrąci się biały osad wodorotlenku glinu:



2. Osad ten po dodaniu nadmiaru NaOH ulegnie jednak rozтворzeniu z wytworzeniem jonu kompleksowego, zawierającego w sferze koordynacyjnej 4 ligandy OH (jon tetrahydroksoglinianowy):²

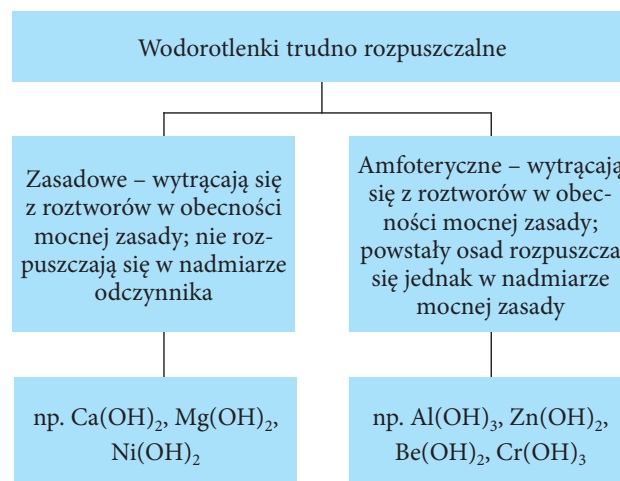


W podobny sposób jak kationy glinu zachowywać się będą jony metali tworzących inne wodorotlenki amfoteryczne.

Uwaga: Istnieje grupa wodorotlenków o słabo amfoterycznym charakterze. Ich osad rozpuszcza się w nadmiarze mocnej zasady, ale tylko w pewnym stopniu. Zaliczamy do nich m.in. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ćwiczenie II

Cel ćwiczenia: Badanie zachowania roztworów wybranych kationów metali wobec zasady sodowej. Zapoznanie z charakterystyczną barwą roztworów zawierających kationy metali bloku d oraz z charakterystyczną barwą ich wodorotlenków.



Schemat 2. Charakter chemiczny trudno rozpuszczalnych wodorotlenków.

Materiały: Probówki, statyw, roztwory rozpuszczalnych soli wybranych metali, 1 mol dm^{-3} roztwór zasady sodowej, karta pracy (tabela 3).

Polecenie: Do niewielkiej ilości badanego roztworu dodawaj porcjami roztwór zasady sodowej (lub zasady potasowej). Obserwuj czy wytrąci się osad. Jeśli nie, to najprawdopodobniej w próbce znajdują się jony Na^+ lub K^+ , które tworzą zasadowe wodorotlenki dobrze rozpuszczalne w wodzie albo jon amonu NH_4^+ . Jeśli osad powstaje, zanotuj jego kolor i dodaj jeszcze kilka kropli mocnej zasady, aby stwierdzić czy osad zanika w nadmiarze odczynnika. Jeżeli osad zanika, to wodorotlenek ma amfoteryczny charakter, jeśli nie zanika, to charakter wodorotlenku jest

Tabela 3. Zachowanie kationów metali w obecności zasady sodowej

Jon (numer próbki)	Barwa roztworu	Postać próbki po dodaniu $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$	Postać po dodaniu nadmiaru odczynnika	Charakter chemiczny wodorotlenku
Li^+ (1)				
Mg^{2+} (2)				
Ba^{2+} (3)				
Ca^{2+} (4)				
Sr^{2+} (5)				
Al^{3+} (6)				
Zn^{2+} (7)				
Cr^{3+} (8)				
Cu^{2+} (9)				
Co^{2+} (10)				
Fe^{2+} (11)				
Fe^{3+} (12)				
Ni^{2+} (13)				
Ag^+ (14)				

² Powstały jon kompleksowy $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ w wyniku dodawania kolejnych porcji mocnej zasady przekształcił się w jon heksahydroksoglinianowy $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

zasadowy lub słabo amfoteryczny (co można potwierdzić dodając kilka kropli stężonej zasady sodowej). Prowadząc eksperyment zwróć również uwagę na charakterystyczne barwy niektórych roztworów. Uzupełnij tabelę 3 oraz zapisz w formie cząsteczkowej i jonowej skróconej równania reakcji obrazujące zachodzące zmiany.

Polecenia dodatkowe A-C:

A. Do 0,5 cm³ roztworu zawartego w probówce nr 8 dodawaj kroplami roztwór zasady sodowej o niskim stężeniu 0,1 mol/dm³, aż do rozpuszczenia powstającego początkowo osadu. Następnie dodaj 5 kropli 3% roztworu nadtlenu wodoru. Wymieszaj zawartość probówki i ogrzewaj w płomieniu palnika przez około 1 minutę. Obserwuj zachodzą-

ce zmiany. Po ostygnięciu dodaj do probówki około 5 kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Zwróć uwagę na zachodzące zmiany.

B. Do około 0,5 cm³ roztworu z probówki nr 11 dodaj około 5 kropli 3% roztworu nadtlenu wodoru. Porównaj barwę roztworu z barwą próbki zawartej w probówce nr 12.

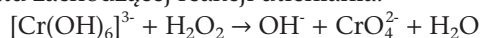
C. Do około 0,5 cm³ roztworu z probówki nr 11 dodawaj kroplami rozcieńczony roztwór zasady sodowej, aż do wytrącenia osadu. Następnie dodaj około 5 kropli 3% roztworu nadtlenu wodoru. Porównaj postać produktu z postacią produktu reakcji powstałego na skutek dodania kilku kropli NaOH do roztworu zawartego w probówce nr 12.

Uzupełnij kartę pracy odnoszącą się do ćwiczeń dodatkowych A-C.

Ćwiczenie A.

W trakcie ogrzewania roztworu w płomieniu palnika zmienia on barwę z na, co świadczy o tym, że chrom uległ utlenieniu z +III na stopień utlenienia.

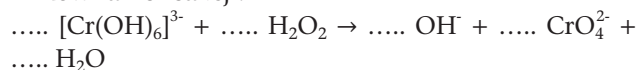
Stosując metodę bilansu elektronowo-jonowego, dobrać współczynniki stechiometryczne dla poniższego schematu zachodzącej reakcji utleniania:



Bilans elektronowo-jonowy:

.....

Równanie reakcji:



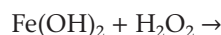
Ćwiczenie B.

Po dodaniu roztworu nadtlenu wodoru do roztworu jonów żelaza(II) obserwuje się zmianę barwy roztworu z na, co świadczy o tym, że żelazo uległo utlenieniu z +II na +III stopień utlenienia.

Ćwiczenie C.

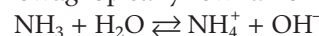
Wytrącającym się osadem, barwy jest

Osad ten pod wpływem nadtlenu wodoru ulega utlenieniu do wodorotlenku żelaza(III):

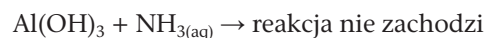


III. Reakcje z zasadą amonową

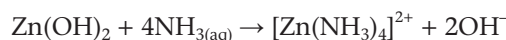
W wodnym roztworze amoniaku, określanym często jako woda amoniakalna lub zasada amonowa, ustala się stan równowagi opisany równaniem reakcji:



Dodanie wody amoniakalnej do roztworu zawierającego jony metalu tworzącego trudno rozpuszczalny wodorotlenek może powodować wytrącenie osadu tego wodorotlenku. W nadmiarze tego odczynnika osady mogą się roztwarzać, ale nie z wytworzeniem hydroksokompleksów, lecz aminakompleksów. Zasada amonowa jest bowiem słabą zasadą i w jej roztworze nie ma wystarczającej liczby jonów OH⁻ potrzebnych do kompleksowania metalu. W przypadku roztworu soli glinu(III), zasada amonowa spowoduje strącenie osadu wodorotlenku glinu, który nie będzie się rozpuszczał przy dodawaniu kolejnych porcji NH_{3(aq)}.



Inaczej będzie w przypadku roztworu zawierającego jony Zn²⁺. Dodawanie NH_{3(aq)} spowoduje wytrącenie osadu wodorotlenku, który w nadmiarze odczynnika ulegnie rozpuszczeniu. Nie powstaje jednak anion [Zn(OH)₄]²⁻, ale kation, w którym jon cynku kompleksowany jest przez cząsteczki amoniaku – tzw. aminakompleks:



Reakcja tworzenia aminakompleksów jest charakterystyczna dla niektórych kationów metali bloku d.

Ćwiczenie III

Cel ćwiczenia: Badanie zachowania roztworów wybranych kationów metali wobec zasady amonowej.

Materiały: Probówki, statyw, roztwory rozpuszczalnych soli wybranych metali, 1-molowa woda amoniakalna, karta pracy (tabela 4).

Tabela 4. Zachowanie kationów metali w obecności wody amoniakalnej.

Jon (numer próbki)	Barwa roztworu	Postać próbki po dodaniu NH_3	Postać po dodaniu nadmiaru odczynnika
Al^{3+} (15)			
Zn^{2+} (16)			
Cr^{3+} (17)			
Cu^{2+} (18)			
Co^{2+} (19)			
Fe^{2+} (20)			
Fe^{3+} (21)			
Ni^{2+} (22)			
Ag^+ (23)			

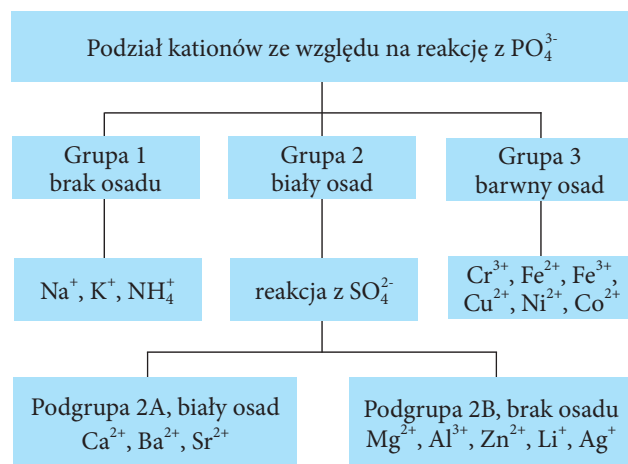
Polecenie: Do niewielkiej ilości badanej próbki dodawaj porcjami wodę amoniakalną. Obserwuj czy wytrąci się osad wodorotlenku. Jeśli nie, to najprawdopodobniej w próbce znajdują się jony Na^+ , K^+ lub NH_4^+ . Jeśli osad powstaje, zanotuj jego kolor i dodaj jeszcze kilka kropli amoniaku, aby stwierdzić czy osad rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika. Jeżeli osad zanika oznacza to, że dany jon tworzy z amoniakiem związek kompleksowy (aminakompleks). Zanotuj kolor powstałego związku. Uzupełnij tabelę 4 oraz zapisz w formie cząsteczkowej i jonowej skróconej równania reakcji obrazujące zachodzące zmiany.

Alternatywny schemat analizy kationów z wykorzystaniem anionów siarczanowych(VI) i fosforanowych(V)

Jako alternatywę dla klasycznej analizy kationów z podziałem na grupy analityczne I-V, w praktyce szkolnej proponujemy zastosować schemat analizy, w którym podziału na grupy dokonuje na podstawie reakcji z jonami fosforanowymi(V) i siarczanowymi(VI).

Stosując odczynnik zawierający aniony PO_4^{3-} dokonamy zaklasyfikowania nieznanego kationu do jednej z trzech grup, zgodnie z podziałem zamieszczonym na schemacie 1. Dodatkowo stosując odczynnik zawierający aniony SO_4^{2-} podzielimy kationy grupy 2 na dwie podgrupy: 2A oraz 2B. Dalszego rozróżnienia kationów w poszczególnych grupach – 1, 2A, 2B, 3 – uczeń powinien dokonać na podstawie wiedzy zdobytej podczas ćwiczeń I-IV (tabela 5).

Komentarz dla nauczyciela: Zależnie od poziomu zaawansowania uczniów tabela 5 może zostać przedstawiona jako materiał dodatkowy ułatwiający pracę uczniom w ćwiczeniu V lub uczniowie sami na podstawie ćwiczeń I-IV mogą opracować drogę analizy kationów w tym zadaniu.



Schemat 1. Podział kationów na grupy analityczne na podstawie ich reakcji z anionami fosforanowym(V) oraz siarczanowym(VI).

Tabela 5. Próby analityczne, które należy zastosować do rozróżnienia kationów w poszczególnych grupach 1-3.

Grupa	Sposób rozróżnienia kationów w danej grupie
Grupa 1	Analiza płomieniowa oraz próba tożsamościowa na kation NH_4^+
Grupa 2A	Analiza płomieniowa
Grupa 2B	Reakcje z zasadą sodową (lub potasową) oraz reakcje z zasadą amonową
Grupa 3	Reakcje z zasadą sodową (lub potasową) oraz reakcje z zasadą amonową

Ćwiczenie V

Cel ćwiczenia: Identyfikacja kationów obecnych w badanych próbkach.

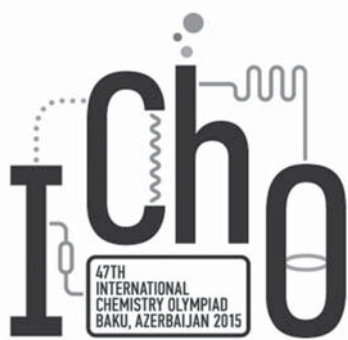
Materiały: Rozpuszczalne roztwory soli kationów o stężeniach 0,1-1 mol/dm³.

Polecenie: Zidentyfikuj kationy występujące w 6 otrzymanych próbkach, wiedząc, że w każdej z nich znajduje się jeden z jonów wypisanych poniżej: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}

W tym celu wykorzystaj roztwory jonów Na_3PO_4 i Na_2SO_4 , H_2O_2 , roztwór NaOH i wodę amoniakalną, próby płomieniowe oraz wiedzę na temat barw roztworów poszczególnych jonów. Przed przystąpieniem do analizy ułóż wstępną drogę postępowania i zaprezentuj ją prowadzącemu ćwiczenia. Po wykonaniu analizy i prawidłowym zidentyfikowaniu kationów opisz drogę postępowania oraz napisz równania reakcji dla wykonanych prób.

mgr Michał Plotek, mgr Karol Dudek
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

mgr Tomasz Wichur
Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum



„Life is a huge lab – Życie to ogromne laboratorium”

47. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Baku
(Azerbejdżan) 20-29.07.2015 r.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

Zadania teoretyczne

Stałe fizyczne, jednostki, wzory i równania

Uniwersalna stała gazowa	$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ciśnienie standardowe	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$
Ciśnienie atmosferyczne	$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero skali Celsjusza	273,15 K
Odwracalny proces adiabatyczny dla gazu doskonałego	$pV^{1+R/C_V} = \text{const}$
Praca wykonana nad gazem doskonałym w procesie adiabatycznym	$W = nC_V(T_2 - T_1)$
Zależność energii wewnętrznej od temperatury	$U(T_2) = U(T_1) + C_V(T_2 - T_1)$
Zależność między molową izobaryczną i izochoryczną pojemnością cieplną gazu doskonałego.	$C_p = C_V + R$
Entalpia swobodna (energia Gibbsa)	$G = H - TS$
Zależność między stałą równowagi i standardową energią Gibbsa	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Zależność między energią Gibbsa reakcji a stężeniem lub ciśnieniem	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{sub}}}$ $a = c / (1 \text{ mol/dm}^3)$ dla substancji w roztworze; $a = p / (1 \text{ bar})$ dla gazów
Zmiana energii Gibbsa w czasie, na jednostkę objętości, dla układu z dwiema reakcjami chemicznymi 1 i 2 o szybkościach r_1 i r_2	$\frac{\Delta G_{\text{ukł}}}{\Delta t} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2$

Zadanie 1. Nowe i stare czynniki chłodnicze

W ciągu ostatniego stulecia problem wyboru czynnika chłodniczego do układów chłodzących i systemów klimatyzacji stał się przedmiotem badań naukowców i technologów. Uważa się, że opracowane w tym czasie czynniki chłodnicze można podzielić na cztery generacje. Amoniak, uznawany za czynnik pierwszej generacji, stosowany był w większości najstarszych jednostek chłodniczych. Został on później zastąpiony przez chlorofluorokarbony (CFCs) – pochodne metanu i etanu, w których atomy wodoru zostały zastąpione atomami fluoru i chloru.



Pierwszy klimatyzator z fabryki w Baku w sklepie z pamiątkami na Starym Mieście („Icheri Sheher”)

W Baku, w fabryce „Bakkonditsioner”, rozpoczęto pierwszą w Związku Radzieckim seryjną produkcję domowych klimatyzatorów BK-1500. Stosowano w nich czynnik chłodniczy drugiej generacji – chlorodifluorometan CHF_2Cl . Tematem tego zadania jest porównanie różnych czynników chłodniczych od strony ich właściwości termodynamicznych.

Termodynamiczne właściwości różnych czynników chłodniczych

Czynnik chłodniczy	„Generacja”	$\Delta H_{\text{par}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (w 280 K)	$C_{V(\text{gaz})} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21,3	26,7
CHF_2Cl	2	20,0	48,8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22,1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19,1	120

Rozważ modelowy (diagram 1) cykl chłodniczy złożony z 4 etapów, pokazanych schematycznie na poniższym rysunku w układzie współrzędnych – ciśnienie (p) – energia wewnętrzna (U).

W pierwszym etapie cyklu (linia 0-1 na diagramie 1), ciekła substancja chłodnicza wrze pod stałym ciśnieniem.

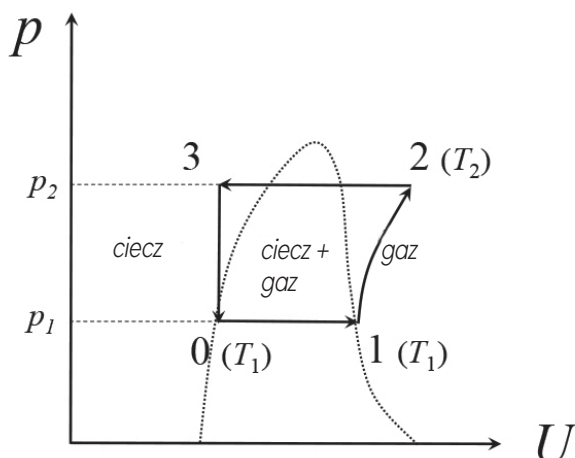


Diagram 1. Modelowy cykl chłodniczy. Linia przerywana oznacza granice faz

niem p_1 w temperaturze T_1 (temperaturze wrzenia) aż do całkowitego odparowania. Na tym etapie jednostka chłodząca pochłania ciepło z otaczających obiektów. W drugim etapie czynnik chłodniczy ulega odwracalnej adiabatycznej kompresji i ogrzewa się do temperatury T_2 (linia 1-2). Następnie skompresowany czynnik chłodniczy jest schładzany w chłodnicy pod stałym ciśnieniem p_2 (linia 2-3), po czym powraca do stanu początkowego (linia 3-0).

Niech w taki cykl zaangażowany będzie 1 mol czynnika chłodniczego, który początkowo (punkt 0) jest całkowicie ciekły, $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$. Załóż, że pary każdego czynnika chłodniczego zachowują się jak gaz doskonały. Termodynamiczne właściwości czynników chłodniczych zestawione są w tabeli powyżej.

1.1. Dla każdego z czynników chłodniczych – amoniaku i chlorodifluorometanu, oblicz ilość ciepła Q pochłoniętego przez jednostkę chłodzącą w trakcie wymiany ciepła (linia 0-1) i pracę W potrzebną do adiabatycznej kompresji jego par (linia 1-2).

1.2. Która(-e) wielkość(-ci) pozostaje(-ą) stała(-e) w etapie adiabatycznej kompresji? Wskaż właściwą(-e) odpowiedź (-zi) zakreślając ją (je) kółkiem (-ami).

$U \quad H \quad S \quad G \quad V$

Dla porównania wydajności energetycznej cykli chłodniczych o różnych parametrach i dla różnych czynników chłodniczych stosuje się współczynnik wydajności chłodniczej (ang. *the coefficient of performance, COP*) zdefiniowany jako stosunek ilości ciepła usuniętego z chłodzonego układu do wartości pracy kompresora: $COP = Q/W$.

1.3. Oblicz wartości COP charakteryzujące rozważany cykl – dla amoniaku i dla chlorodifluorometanu.

2.1. Dlaczego amoniak został zamieniony na CFCs w domowych układach chłodzących? (Wybierz tylko jedną odpowiedź)

- a) dla zwiększenia wydajności energetycznej cykli chłodzących
- b) ponieważ gęstość amoniaku jest mniejsza od gęstości powietrza w tych samych warunkach
- c) z uwagi na bezpieczeństwo użytkownika

Poszukiwania zamiennika CFCs jako czynników chłodniczych rozpoczęły się, gdy wykazano, że ich stosowanie może wywołać nieodwracalne zniszczenie ochronnej warstwy ozonowej w atmosferze. Pojawiła się trzecia, przyjazna dla ozonu, generacja czynników chłodniczych. Jej typowymi przedstawicielami są fluoroalkany.

2.2. Jaka jest przyczyna niszczenia warstwy ozonowej przez CFC? (wybierz tylko jedną możliwość)

- a) cząsteczka ozonu łatwo przyłącza się do wiązania C-F
- b) wiązanie C-F łatwo ulega rozerwaniu pod wpływem promieniowania, co prowadzi do wytworzenia wolnych rodników
- c) cząsteczka ozonu ulega łatwo addycji do wiązania C-Cl
- d) wiązanie C-Cl łatwo ulega rozerwaniu pod wpływem promieniowania, co prowadzi do wytworzenia wolnych rodników

Jednak, zgodnie z protokołem z Kyoto z 1997 r., także fluoroalkany musiały zostać zastąpione przez inne substancje, ponieważ gromadzą się w atmosferze i szybko pochłaniają promieniowanie podczerwone, wywołując wzrost temperatury atmosfery (efekt cieplarniany). Zaproponowano wtedy czynniki chłodnicze czwartej generacji, takie jak 2,3,3,3-tetrafluoropropen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, które zaczynają być obecnie stosowane.

2.3. Dlaczego związek ten wywołuje słabszy efekt cieplarniany niż fluoroalkany? (Wybierz tylko jedną możliwość)

- a) jest bardziej reaktywny i łatwiej ulega rozkładowi
- b) łatwo reaguje z ozonem
- c) jest lepiej rozpuszczalny w wodzie

2. Oblicz wartości COP dla rozważanego powyżej cyklu chłodniczego, dla dwóch czynników chłodniczych trzeciej i czwartej generacji – $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ oraz $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. Czy wydajność energetyczna jest dla nich lepsza niż dla CHF_2Cl ? Podaj odpowiedzi: „Tak” lub „Nie”.

W przeciwieństwie do urządzeń gospodarstwa domowego, przemysłowe systemy chłodnicze nadal często stosują amoniak. Nie przyczynia się on do efektu cieplarnianego ani nie niszczy warstwy ozonowej. Instalacje przemysłowe mogą mieć jednak ogromne rozmiary i być bardzo kosztowne. Przed ich skonstruowaniem powinny być dokładnie wymodelowane z uwzględnieniem wielu różnych czynników. W układach rzeczywistych pewna część czynnika chłodniczego w początkowym momencie wymiany ciepła

z otoczeniem znajduje się w fazie parowej (punkt 0 na diagramie poniżej), a na końcu (punkt 1) jest zawsze przegrzana – powyżej temperatury wrzenia.

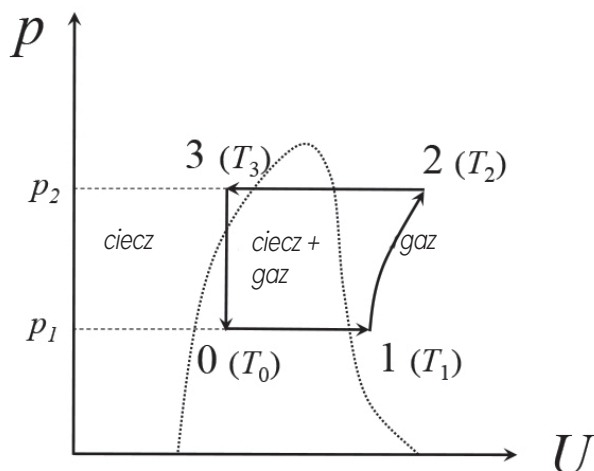


Diagram 2. Linia przerywana oznacza granice faz

Rozważ cykl dotyczący 1 mola amoniaku. Jego termodynamiczne właściwości są następujące: entalpia parowania $\Delta H_{\text{par}} = 23,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla $T_{\text{par}} = 239,8 \text{ K}$ (temp. wrzenia pod ciśnieniem 1 bar); molowa pojemność cieplna fazy ciekłej $C_{v(\text{ciecz})} = 77 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, fazy gazowej $C_{v(\text{gaz})} = 26,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Załóż, że pojemności cieplne są niezależne od temperatury oraz że pary zachowują się jak gaz doskonały. Zależność prężności pary nasyconej amoniaku od temperatury może być opisana empirycznym równaniem:

$$\log(p/\text{bar}) = 4,87 - 1114 / (T/\text{K} - 10,4).$$

W trakcie pierwszego etapu cyklu (linia 0-1 na diagramie 2), równowagowa mieszanina ciekłego czynnika chłodniczego i jego pary otrzymuje ciepło z otoczenia pod stałym ciśnieniem $p_1 = 3,0 \text{ bar}$. Czynnik chłodniczy odparowuje całkowicie i przegrzewa się do temperatury $T_1 = 275 \text{ K}$. Na początku procesu (punkt 0), ułamek molowy gazowego amoniaku wynosi $x = 0,13$.

4.1. Oblicz początkową temperaturę czynnika chłodniczego T_0 , zmianę jego objętości ΔV oraz ilość ciepła Q pochłoniętą przez jednostkę chłodzącą w tym etapie. Pamiętaj, że **nie można** pominąć zależności ΔH_{par} od temperatury.

Następnie czynnik chłodniczy jest odwracalnie i adiabatycznie sprężany, ogrzewając się przy tym do temperatury $T_2 = 393 \text{ K}$ (linia 1-2).

4.2. Wyznacz pracę W potrzebną do sprężenia i wartość COP dla tego układu. Jeśli w punkcie 4.1 nie wyznaczyłeś wartości Q , przyjmij teraz $Q = 20,15 \text{ kJ}$.

W następnym etapie, odpowiadającym linii 2-3 na diagramie, sprężony czynnik chłodniczy jest schładzany w chłodnicy pod stałym ciśnieniem. Potem

powraca do stanu początkowego na drodze adiabatycznego rozprężania, z pracą równą zero (linia 3-0).

4.3. Wyznacz temperaturę T_3 w punkcie 3, do której schładzany jest w chłodnicy czynnik chłodniczy.

W produkcji urządzeń chłodniczych konieczne jest uwzględnienie czynników klimatycznych. Jeśli chłodnica jest schładzana przez powietrze atmosferyczne, temperatura T_3 wzrasta w miarę wzrostu temperatury powietrza.

4.4. Jak zmieni się wartość COP jeśli T_3 rośnie, podczas gdy T_0 , T_1 , T_2 pozostają niezmiennymi?

- wzrasta
- pozostaje taka sama
- zmniejsza się

Zadanie 2. Sprzęganie reakcji chemicznych



I. Prigogine (po lewej)

N. Szyłłow

W. Ostwald

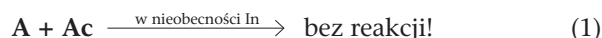
Sytuację, gdy w układzie jedna reakcja pozwala przebiegać drugiej, opisuje się stwierdzeniem, że te dwie reakcje są sprzężone. Ilya Prigogine, zdobywca Nagrody Nobla z chemii (1977) w swoich książkach wielokrotnie używał pojęcia „reakcji sprzężonych”. Sprzęganie reakcji jest zasadniczą cechą układów żywych, wliczając w to ludzki organizm.

W jaki sposób jedna reakcja umożliwia zachodzenie drugiej? W tym zadaniu przedyskutujemy kilka możliwych mechanizmów takiego sprzężenia.

(I) „Sprzęganie chemiczne”

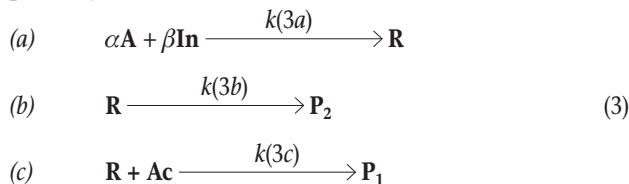
„O sprzężeniu chemicznym” to tytuł pracy doktorskiej, obronionej przez rosyjskiego chemika, N. Szyłłowa w roku 1905. N. Szyłłow był doktorantem słynnego profesora W. Ostwalda. Dr Szyłłow opisał następujący zbiór reakcji.

Substancja **A** nie reaguje z **Ac**. Jednak w obecności trzeciego reagenta (zwanego induktorem), **In**, zachodzi reakcja z **Ac**:



In nie jest katalizatorem! Jego stężenie zmniejsza się w trakcie reakcji.

Zgodnie ze schematem zaproponowanym przez Szyłowa, **Ac** reaguje nie bezpośrednio z samym **A**, ale z pośrednim produktem **R** reakcji **A** z **In**. Zachodzi także inna, konkurencyjna reakcja **R**, w wyniku której powstaje **P₂**.



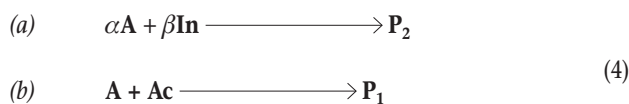
α i β to współczynniki stechiometryczne. Pozostałe współczynniki stechiometryczne i rząd reakcji względem wszystkich substratów we wszystkich trzech reakcjach są równe jedności.

W eksperymentach Szyłowa stosunek przereagowanych ilości **Ac** and **In**, $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$ wzrastał do osiągnięcia stałej wartości ze wzrostem początkowego stężenia $[Ac]_0$, dla $[In]_0 = \text{const}$.

1.1. Jaka jest ta graniczna stała wartość I dla $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

1.2. Jeśli jest to potrzebne, wyprowadź wyrażenie na I na podstawie przybliżenia stanu stacjonarnego. Wykonaj wykres I w funkcji $[In]_0$ dla $[Ac]_0 = \text{const}$. Załóż, że **In** przereagował całkowicie i **Ac** znajdował się w nadmiarze.

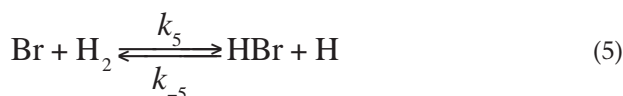
Jak przedstawia się sytuacja, gdy schemat reakcji Szyłowa nie jest właściwy i **In** jest typowym katalizatorem reakcji (2)? **In** reaguje równocześnie z **A** i jego stężenie maleje. W tym przypadku schemat reakcji przedstawia się następująco:



1.3. Jaka jest graniczna wartość I dla schematu reakcji (4) przy $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

(II) «Sprzężenie kinetyczne»

Standardowa entalpia swobodna (energia Gibbsa) dla przebiegającej w fazie gazowej reakcji

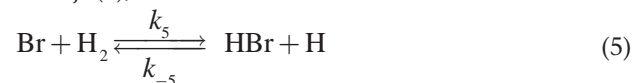


jest dodatnia, $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dla $T = 600 \text{ K}$.

2.1. Ile wynosi stosunek szybkości reakcji prostej i odwrotnej, r_5/r_{-5} , w tej temperaturze, dla standardowych ciśnień H_2 i HBr oraz jednakowych ciśnień H i Br ?

Jeśli nie odpowiedziałeś na to pytanie, w dalszych obliczeniach użyj jako wartości referencyjnej $r_5/r_{-5} = 3,14 \cdot 10^{-7}$.

Reakcja (5) przebiega z lewa na prawo z powodu reakcji (6), która równocześnie zachodzi w układzie:



k_5 , k_{-5} , k_6 są, odpowiednio, stałymi szybkości reakcji prostej i odwrotnej (5) i reakcji prostej (6).

Jest to *kinetyczne sprzężenie* dwóch reakcji.

Niech ciśnienia obojętnych cząsteczek utrzymują wartości standardowe: $p(H_2) = p(Br_2) = p(HBr) = 1 \text{ bar}$, a ciśnienia rodników $p(H)$, $p(Br)$ osiągają wartości stacjonarne. Stała szybkości k_6 jest 10 razy większa od k_{-5} .

2.2. Oblicz $\Delta G(5)$ oraz r_5/r_{-5} odpowiadające takim warunkom.

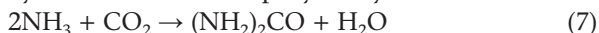
(III) „Dруга zasada termodynamiki ogranicza sprzężenia”

Zgodnie z II zasadą termodynamiki, dwie równocześnie zachodzące reakcje chemiczne powinny obniżać entalpię swobodną (energię Gibbsa) układu G_{ukl} , $\frac{\Delta G_{ukl}}{\Delta t} < 0$.

Jedna z tych reakcji może charakteryzować się dodatnią energią Gibbsa i nadal przebiegać z lewa na prawo z powodu sprzężenia z drugą reakcją. Ta druga reakcja musi charakteryzować się ujemną energią Gibbsa i muszą być spełnione wymagania II zasady termodynamiki!

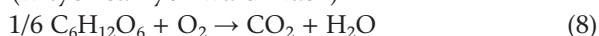
Rozważ przykład.

Synteza mocznika w specyficznych warunkach:



$$\Delta G(7) = 46,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ma być sprzężona z całkowitym utlenianiem glukozy (w tych samych warunkach)



$$\Delta G(8) = -481,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}.$$

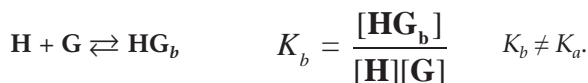
Obie reakcje pokazane są w sposób schematyczny. Nie są brane pod uwagę inne reakcje.

3. Ile wynosi maksymalna szybkość reakcji (7) dozwolona przez II zasadę termodynamiki, jeśli reakcja ta jest sprzężona z reakcją (8)?

Zadanie 3. Dwa centra wiążące – konkurencja czy kooperacja?

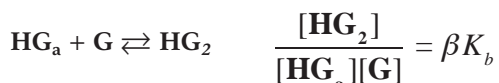
Wiele reakcji chemicznych w żywych organizmach przebiega z tworzeniem kompleksów „gość-gospodarz”, w których cząsteczka gospodarza odwracalnie

wiąże jedną lub więcej cząsteczek gościa. Rozważ cząsteczkę gospodarza **H** o dwóch centrach wiążących, oznaczonych, powiedzmy przez *a* i *b*, które wykazują różne powinowactwa do cząsteczek gościa **G**:



gdzie **HG_a** i **HG_b** oznaczają kompleks, w którym gość związany jest, odpowiednio, z centrum *a* i *b*. *K_a* i *K_b* oznaczają stałe wiązania dla centrów *a* i *b*, a nawiasy oznaczają stężenia molowe.

Przyłączenie jednej cząsteczki **G** do **H** może zmniejszyć zdolność wiązania przez drugie centrum. Zmiana ta opisywana jest przez „czynnik oddziaływania” β , który odzwierciedla wpływ jednego centrum wiążącego na drugie i jest zdefiniowany następująco:



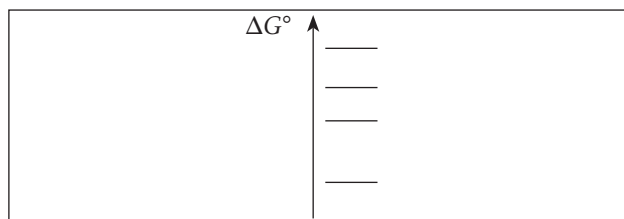
gdzie **HG₂** oznacza całkowicie związany kompleks.

1.1. Wyznacz zakres wartości (lub jedną wartość, jeśli jest to właściwe) β , które odpowiadają trzem możliwym sposobom oddziaływania między centrami wiążącymi: a) kooperacji (wiązanie przez jedno centrum ułatwia wiązanie następnego); b) konkurencji (pierwsze wiązanie negatywnie wpływa na drugie); c) niezależności (brak oddziaływania).

1.2. Wyznacz postać stałej równowagi dla procesu $\text{HG}_b + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$ jako funkcję stałej(-ych) wiązania i współczynnika oddziaływania.

2.1. Przygotowano roztwór o początkowych stężeniach $[\text{H}]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $[\text{G}]_0 = 2 \text{ mol dm}^{-3}$. Po zakończeniu reakcji, stężenie **H** zmalało 10 razy, a stężenie **G** – zmalało 4 razy. Dla tego gospodarza i gościa $K_b = 2K_a$. Wyznacz stężenia wszystkich pozostałych składników w roztworze, wartość stałej wiązania *K_a* i współczynnika β . (Jeśli nie odpowiedziałeś na to pytanie, w dalszych obliczeniach użyj referencyjnych wartości $K_a = 3,14$ i $\beta = 2,72$).

2.2. Ustal prawidłowe uszeregowanie standardowych molowych entalpii swobodnych (energii Gibbsa) tworzenia gospodarza **H** i wszystkich kompleksów „gość-gospodarz” z **H** i **G**. Na poniższym schemacie napisz odpowiednie wzory chemiczne w pobliżu każdej linii.



2.3. Pewną ilość **G** dodano do 1 mola **H** i mieszaninę tę rozpuszczono w wodzie, otrzymując 1 litr roztworu. Liczba całkowicie związanych cząsteczek **HG₂** w roztworze jest równa całkowitej liczbie molekuł o wiązaniach realizowanych przez jedno centrum **HG**. Wyznacz początkową ilość moli **G** (w molach). Stałe *K_a*, *K_b* i współczynnik β pozostają takie same, jak w pytaniu 2.1.

2.4. Jaki byłby równowagowy skład roztworu dla: a) $\beta = 0$; b) bardzo dużej wartości β ($\beta \rightarrow \infty$). Stałe *K_a* i *K_b*, jak również początkowe stężenia **H** oraz **G** pozostają takie same, jak w pytaniu 2.1.

Zadanie 4. Od jednego żółtego proszku do drugiego: prosta zagadka nieorganiczna

Żółty dwuskładnikowy związek **X₁** rozpuszczono całkowicie w stężonym kwasie azotowym, ogrzewając roztwór, przy czym wydzielił się gaz o gęstości 1,586 razy większej od gęstości powietrza. Po dodaniu do roztworu nadmiaru chlorku baru powstał biały osad **X₂**. Osad ten odsączono. Przesącz reagował z nadmiarem roztworu siarczynu srebra z wytworzeniem osadu dwóch soli **X₂** i **X₃**, które również odsączono. Do nowo powstałego przesączu dodawano kroplami roztwór wodorotlenku sodu aż do osiągnięcia niemal obojętnego odczynu roztworu (pH ok. 7). W tym czasie z roztworu wykryształizował żółty proszek **X₄** (77,31 mas.% Ag). Masa **X₄** była prawie 2,4 razy większa niż masa pierwszej porcji **X₂**.

1. Wyznacz wzory chemiczne **X₁** – **X₄**.

2. Wyznacz wzór chemiczny gazu i napisz równania wszystkich reakcji w formie jonowej lub niejonowej („cząsteczkowej”):

Obliczenia:

Wzór chemiczny gazu _____

Równanie reakcji rozpuszczania **X₁**:

Równanie reakcji tworzenia **X₂**:

Równanie reakcji tworzenia **X₂** i **X₃**:

Dodanie NaOH i równanie reakcji tworzenia **X₄**:

3. W jednostce strukturalnej **X₁** wszystkie atomy jednego tylko pierwiastka znajdują się w równoważnych położeniach. Narysuj strukturę **X₁**.

4. Zaproponuj produkty oddziaływania **X₁** z:

a) nadmiarem tlenu;

b) nadmiarem gorącego stężonego kwasu siarkowego

c) stałym KClO₃ przy rozcieraniu.

Napisz równania reakcji chemicznych.

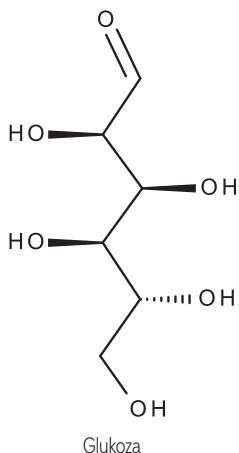
Zadanie 5. Niezbędna glukoza

Węglowodany są najważniejszym źródłem energii dla żywych organizmów. Monosacharyd glukoza jest źródłem energii dla żywej komórki, ale może być niebezpieczna dla osób cierpiących na cukrzycę. Wysoki

poziom glukozy może prowadzić do chorób układu krążenia i nawet do śmierci. Z tego powodu ludzie unikają spożywania zbyt dużej ilości węglowodanów, a w szczególności – glukozy.

1. Oznaczanie cukrów redukujących w soku owocowym

Jedną z metod oznaczania cukrów redukujących w różnych próbkach wykorzystuje odczynnik Fehlinga. Próbkę 10,00 cm³ soku owocowego (zawierającego z założenia tylko glukozę i fruktozę) przeniesiono do kolby miarowej i dodano odczynnik Fehlinga. Odczynnik ten sporządzono przez zmieszanie 50,00 cm³ 0,04000 mol dm⁻³ roztworu siarczanu miedzi (roztwór A) oraz roztworu winianu sodowo-potasowego i wodorotlenku sodu (roztwór B). Otrzymany w ten sposób roztwór C został następnie ogrzany i wtedy powstał czerwony osad.



1.1. Napisz uzgodnione, w postaci jonowej, równanie reakcji zachodzącej w trakcie ogrzewania roztworu C. Użyj Cu²⁺ dla oznaczenia początkowego roztworu miedzi.

Następnie do kolby dodano 10 cm³ 10% roztworu jodku potasu oraz 1 mol dm⁻³ kwas siarkowy. Mieszankę przykryto szkiełkiem zegarkowym i umieszczono w ciemności. Następnie nadmiar jodu odmiareczkowano 0,05078 mol dm⁻³ roztworem tiosiarczanu sodu, zużywając 11,87 cm³ titranta do osiągnięcia punktu końcowego.

1.2. Napisz uzgodnione równanie(-a), w postaci cząsteczkowej (niejonowej) lub jonowej, wszystkich reakcji zachodzących w kolbie.

1.3. Przyjmij, że w danych warunkach eksperymentalnych cała ilość fruktozy została przekształcona w glukozę; oblicz całkowitą masę cukrów (w g/dm³) w soku owocowym. M. cz. = 180,16 g/mol.

Nową 10,00-cm³ próbkę tego samego soku potraktowano porcją 10,00 cm³ zakwaszonego roztworu jodanu(V) potasu (0,01502 mol dm⁻³) i 10 cm³ 10% roztworu jodku potasu. Po przybraniu przez mieszaninę brązowego zabarwienia dodano do niej w nadmiarze roztworu wodorotlenku sodu. Następnie kolbkę przykryto szkiełkiem zegarkowym i umieszczono w ciemnym miejscu. Otrzymany roztwór zakwaszono i zmiareczkowano 0,01089 mol dm⁻³ roztworem tiosiarczanu sodu. Średnia objętość titranta zużytego na zmiareczkowanie wynosiła 23,43 cm³. Pamiętaj,

że w tych warunkach fruktoza nie ulega konwersji do glukozy.

1.4. Napisz zbilansowane, w formie cząsteczkowej lub jonowej, równania opisanych reakcji.

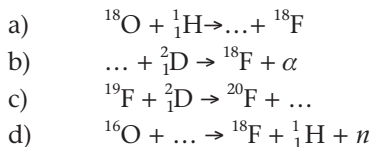
1.5. Oblicz zawartość (w g/dm³) każdego cukru w soku.

1.6. Jednostka chlebowa (ang. *bread exchange unit*) (1 BEU) odpowiada zawartości 12 g przyswajalnego węglowodanu w produkcie. Ilu jednostkom chlebowym odpowiada jedna szklanka (200 cm³) soku?

2. Diagnoza chorób

Pochodną glukozy, 2-deoksy-2-(¹⁸F)fluoro-D-glukoza (FDG) jest radiofarmaceutykum najczęściej stosowanym do diagnozy nowotworu za pomocą pozytonowej tomografii emisyjnej. W pierwszym etapie otrzymywania FDG wytwarza się radionuklid fluor-18 na drodze reakcji jądrowej w cyklotronie. Następny etap polega na syntezie radiochemicznej. Fluor-18 wprowadzany jest do cząsteczki D-glukozy na drodze podstawienia nukleofilowego. Po wstrzyknięciu pacjentowi 2-deoksy-2-(¹⁸F)fluoro-D-glukozy kumuluje się ona aktywnie w komórkach złośliwego nowotworu; procesowi temu towarzyszy rozpad fluoru-18. Radionuklid ten jest emiterym promienowania β⁺ – jądro atomowe emituje pozyton (antyelektron). Pozyton oddziałuje z elektronem, po czym następuje anihilacja, którą można wykryć. W ten sposób można precyzyjnie określić wielkość i typ nowotworu.

2.1. Uzupełnij równania reakcji jądrowych prowadzących do różnych izotopów fluoru.



2.2. Sposób rozpadu nietrwałych lekkich jąder atomowych zależy od stosunku liczby zawartych w nim neutronów do liczby protonów. Jeśli wartość ta jest większa niż dla trwałego izotopu, jądro atomowe rozpada się według schematu β⁻, a jeśli jest mniejsza – według schematu β⁺. W tabeli poniżej wskaż sposób rozpadu poszczególnych jąder atomowych.

Jądro atomowe	¹¹ C	²⁰ F	¹⁷ F	¹⁴ C
Sposób rozpadu				

Kiedy wykorzystuje się reakcję jądrową (a) do otrzymywania fluoru-18, materiałem tarczowym jest woda wzbogacona w H₂¹⁸O. Obecność zwykłej wody H₂¹⁶O powoduje uboczną reakcję jądrową z ¹⁶O, prowadzącą do wytwarzania izotopu ¹⁷F.

2.3. Wiadomo, że w ciągu 5 minut od zakończenia naświetlania tarczy, stosunek radioaktywności ^{18}F i ^{17}F wynosi 10^5 . Zakładając, że czas naświetlania jest krótki oraz że radioaktywność każdego izotopu jest proporcjonalna do wydajności reakcji jądrowej i do ułamka molowego składnika w naświetlanej tarczy, **oblicz** ułamek masowy H_2^{18}O w tarczy. $t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109,7$ minut, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ sekund. Stosunek wydajności reakcji jądrowych wynosi $\eta(^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{F})/\eta(^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{F}) = 144,7$.

2.4. Oblicz wydajność znakowania D-glukozy fluorem-18, jeśli początkowa radioaktywność próbki fluoru-18 wynosiła 600,0 MBq, a radioaktywność otrzymanej 2-deoksy-2-(^{18}F)fluoro-D-glukozy wynosi 528,2 MBq. Czas syntezy wynosi 3,5 minuty.

2.5. Biologiczny czas połówkowy (poprzez organy układu wydzielnicznego) 2-deoksy-2-(^{18}F)fluoro-D-glukozy wynosi 120,0 minut. Jaka ilość radioaktywności (w MBq) pozostanie w organizmie pacjenta po dziesięciu godzinach od wstrzyknięcia FDG o początkowej radioaktywności 450,0 MBq.

Zadanie 6. Życiodajny chleb

Kiedy przechodzisz koło piekarni, zawsze wokół rozchodzi się zapach pieczonego chleba. Bohater pewnej powieści przy podobnej okazji powiedział: "jeśli powiesz mi, że to nie jest doskonałe, staniesz się na zawsze moim wrogiem". W 1969 roku zidentyfikowano podstawowy składnik zapachowy pieczonego chleba jako związek **X** występujący w równowadze ze swoim tautomerem **Y** w stosunku 2:1. Niestety obie



formy są niestabilne i po kilku godzinach chleb nie pachnie już tak przyjemnie.

W 1993 roku otrzymano tę mieszaninę tautomeryczną **X** i **Y** wychodząc z piperydyny, zgodnie z sekwencją reakcji przedstawioną na Schemacie 1. Warto zaznaczyć, że początkowy stosunek **X** do **Y** wynosił 1:4, ale w miarę upływu czasu stopniowo zmieniał się w kierunku podanej wyżej wartości równowagowej.

Związek **B**, który charakteryzuje się potrójną osią symetrii (to znaczy, że przy obrocie o kąt 120° otrzymuje się cząsteczkę nierozróżnialną względem cząsteczki oryginalnej) występuje w stanie równowagi ze swoim diastereoizomerem **C**. Wzajemna przemiana obu tych form zachodzi poprzez związek pośredni **A**, który jest także związkiem pośrednim w powstawaniu **B** i **C**, jak również w ich przekształceniu w związki **D**. Związki **A**, **B**, i **C** mają ten sam skład pierwiastkowy: $\omega_{\text{C}} = 72,24\%$, $\omega_{\text{H}} = 10,91\%$, $\omega_{\text{N}} = 16,85\%$.

1. Narysuj wzory strukturalne związków **A-E**, **X**, **Y**.

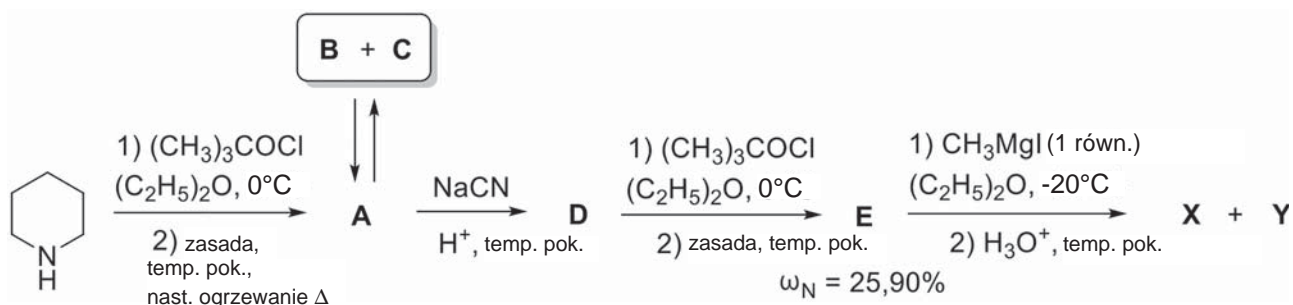
Działając na związek **E** kompleksem $\text{CH}_3\text{Li-LiBr}$ w $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ w temp. 0°C nie otrzymano docelowych produktów **X** i **Y**. Zamiast nich początkowo powstał żółty osad **F**. Podczas oddziaływania z wodą (ang. *aqueous workup*) osad ten przechodzi w mieszaninę związku **E** i jego tautomeru **G**.

2. Narysuj wzory strukturalne związków **F** i **G**.

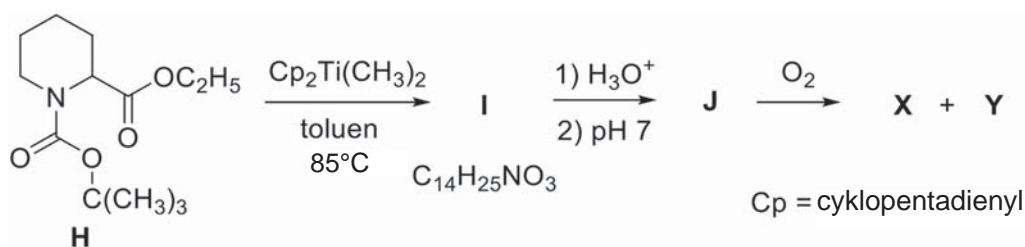
Innym sposobem postępowania prowadzącego do otrzymania związku **X** jest wykorzystanie pochodnej kwasu pipekolinowego **H**. Wykazano, że związek **X** można otrzymać w sekwencji reakcji przedstawionych na Schemacie 2.

3. Narysuj wzory strukturalne związków **I** i **J**.

Schemat 1.



Schemat 2.

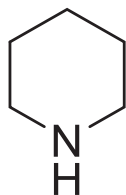


Zadanie 7. Nie samym chlebem się żyje

W Azerbejdżanie, słynącym ze swoich warzyw, granat jest nazywany „królem owoców”. Owoc ten jest przedstawiany w różnych religiach jako „rajski owoc”, symbol prawości, bogactwa i nadziei na życie wieczne.



W 1878 roku wyizolowano z kory drzewa granatu (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) alkaloid **peletierynę**. Ten alkaloid jest tradycyjnie stosowany jako lek przeciw pasożytniczy. Początkowo (niewłaściwie) zaproponowano dla peletieryny strukturę związku X_W (3-(piperydino-2-ylo)propanalu). Teraz jednak przyj-



piperydyna

muje się, że naturalna peletieryna to (S)-1-(piperydino-2-ylo)propan-2-on (X_S).

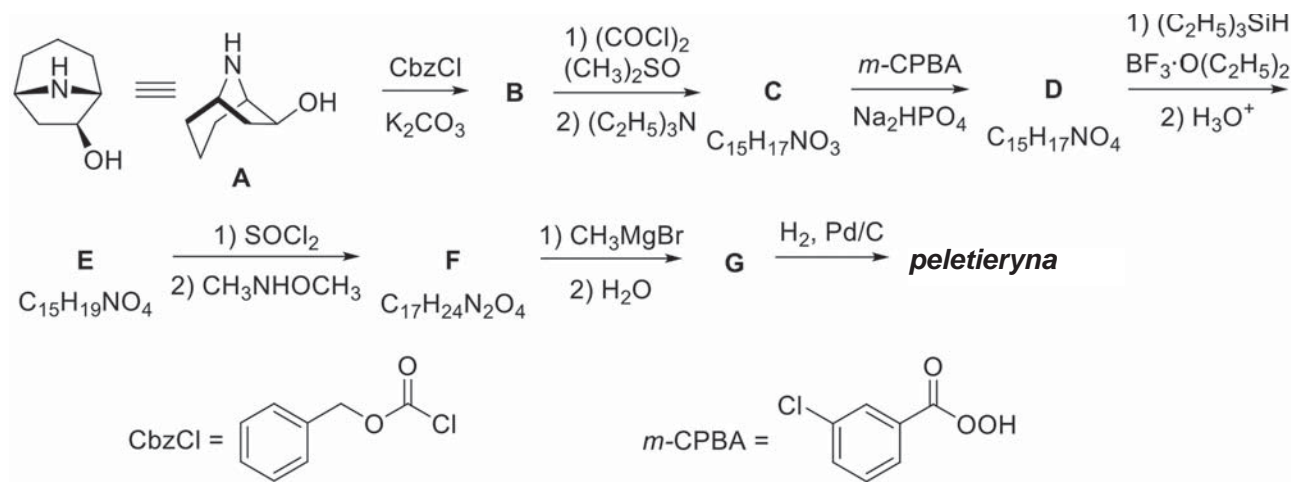
1. Narysuj wzory strukturalne X_W i X_S (w ostatnim wzorze uwzględnij podaną stereochemię)

X_W	X_S
3-(piperydino-2-ylo)propanal	(S)-1-(piperydino-2-ylo)propan-2-on

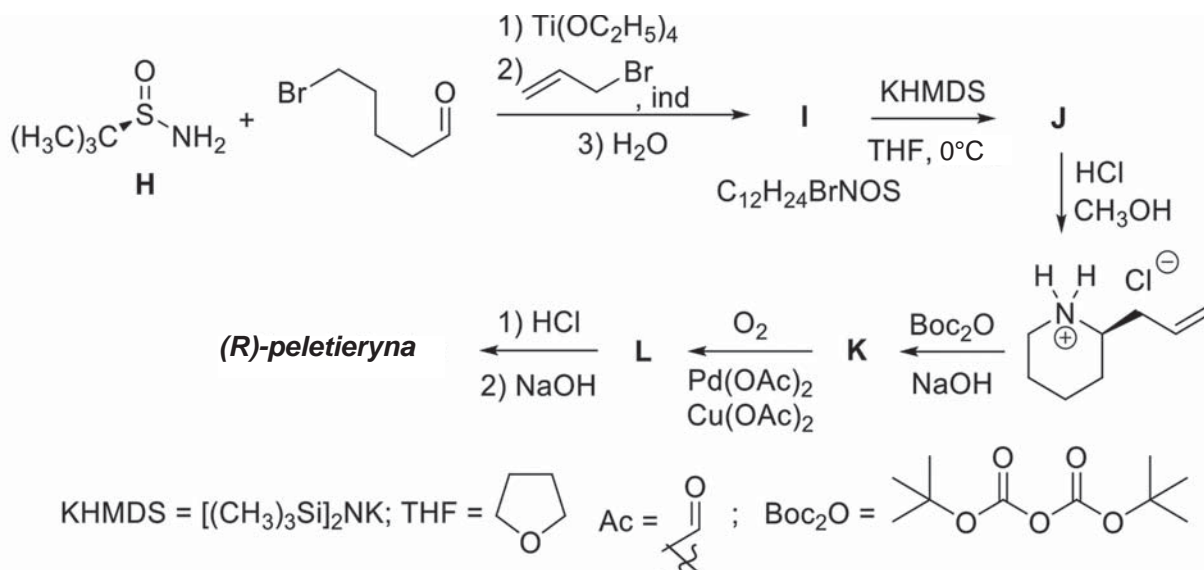
Ostatnio opisano syntezę naturalnej peletieryny (X_S) opartą na przekształceniu nortropanolu A.

2. Narysuj wzory strukturalne związków B-G z zaznaczeniem stereochemii.

3. Nortropanol A był użyty w tej reakcji jako pojedynczy stereoizomer. Ile stereoizomerów może istnieć dla związku A (włączając A)? Pomiń chiralność azotu.



Enancjomer X_S został otrzymany przy użyciu chiralnego *tert*-butanosulfonamidu (H):



4. Narysuj wzory strukturalne związków I-L z zaznaczeniem stereochemii.

Zadanie 8. Ropa pożyteczna, ale i mogąca zagrażać środowisku

Azerbejdżan jest znany ze swoich rozległych pól roponośnych i gazonośnych. Pierwsze wiercenia w celu wydobycia ropy odbyły się w Bibi-Heybat



w 1846 roku, 13 lat wcześniej niż wykonano pierwsze komercyjne wiercenia ropy w Pensylwanii (USA). Ta ważna data w historii Azerbejdżanu jest uznawana za początek współczesnego przemysłu naftowego, przodującego sektora dzisiejszej światowej ekonomii. Obecnie w Azerbejdżanie rozwijana jest technologia wydobycia ropy ze złóż zarówno na lądzie, jak i z pokładów znajdujących się w szelfie morskim. Chociaż zachowuje się wielką ostrożność podczas wydobycia, transportu i przeróbki ropy, to zawsze istnieje ryzyko skażenia węglowodorami środowiska naturalnego. W tym zadaniu rozważymy różnorodne technologie stosowane do usuwania przypadkowo rozlanych plam ropy i szczególne cechy zaangażowanych w to dróg metabolicznych.

Jednym z najbardziej obiecujących sposobów oczyszczania środowiska z plam rozlanej na morzu ropy jest ich wychwytywanie z użyciem złożonych rozpuszczalników (środków dyspergujących). Typowym składnikiem takich mieszanin dyspergujących jest substancja organiczna **X** (11,94% H, masowo).

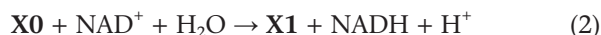
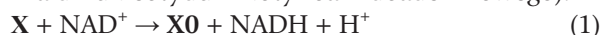
Obecnie prowadzone są gorące dyskusje nad tym, czy **X** jest bezpieczny dla ludzi. **X1** (54,53% węgla, masowo), składający się z trzech pierwiastków, jest głównym metabolitem **X** u ludzi i wydalany jest z moczem. Liczba atomów różnych pierwiastków w **X1** odpowiada trzem kolejnym członom szeregu geometrycznego (n, nq, nq^2), przy czym suma tych liczb nie przekracza 25.

1a. Wskaż relację (zaznacz odpowiednie okienko) pomiędzy liczbami atomów węgla i tlenu w **X1**.

$n(C) > n(O)$	$n(C) < n(O)$	$n(C) = n(O)$	Dane są niewystarczające
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

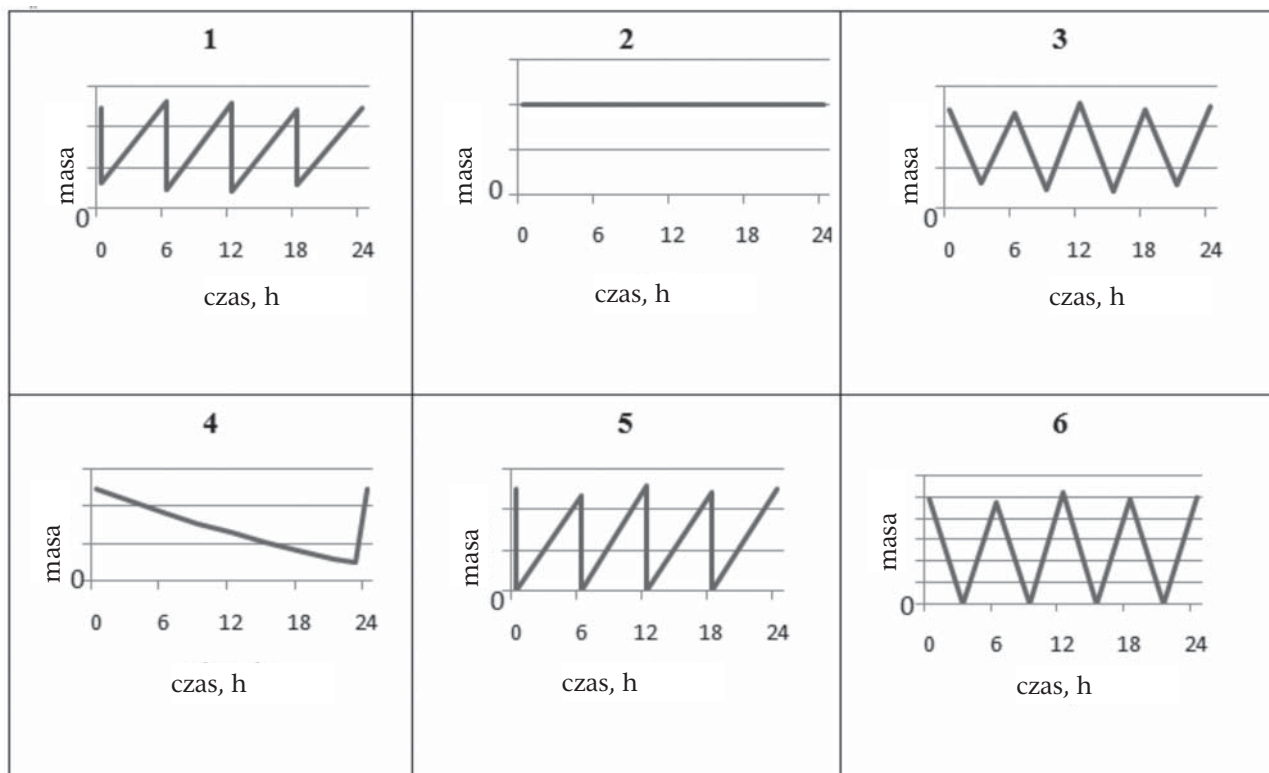
1b. Wyprowadź wzór empiryczny **X1** (od tego punktu zawsze pokazuj swój tok rozumowania i obliczenia, kiedy jest to wymagane). Upewnij się, że poparłeś swoją odpowiedź obliczeniami.

Biotransformacja **X** do **X1** zachodzi w dwóch katalizowanych enzymatycznie etapach, zgodnie z poniżej podanymi zbilansowanymi równaniami reakcji (NAD^+ i $NADH$ to, odpowiednio, utleniona i zredukowana forma dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego):



1c. Wyprowadź wzór cząsteczkowy **X**.

Zachodząca w mniejszej skali inna metaboliczna przemiana **X** jest katalizowana przez monooksygena-



zę zależną od cytochromu P450. Ta reakcja prowadzi do związków **X2** (51,56% tlenu i 9,74% wodoru, masowo) oraz **X3**.

1d. Wyprowadź wzór cząsteczkowy **X2** i narysuj jego wzór strukturalny.

X zawiera tylko pierwszorzędowe i drugorzędowe atomy węgla. **X0** i **X3** zawierają taką samą grupę funkcyjną.

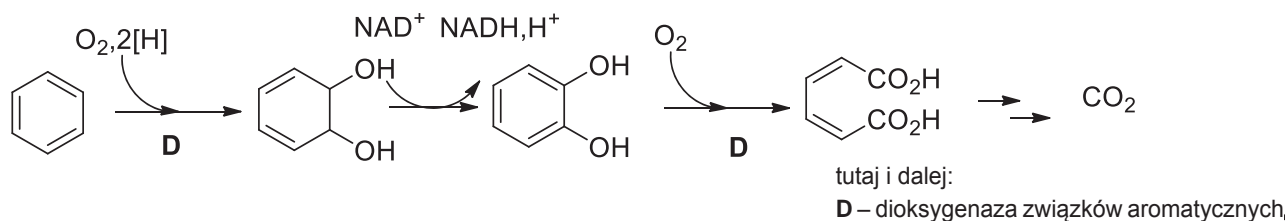
1e. Narysuj wzory strukturalne **X**, **X1**, i **X3**.

Podczas medycznego badania naukowego, u członków personelu, którzy mieli stały kontakt z rozpuszczalnikami zawierającymi **X**, ale pracujących bez

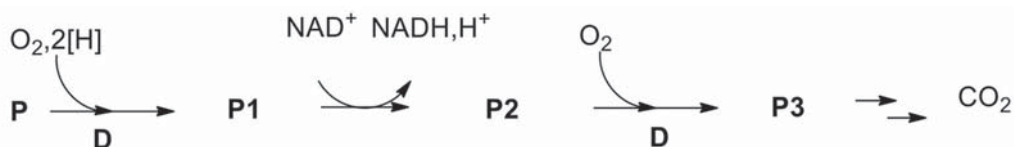
stosowania właściwych środków zabezpieczających, stwierdzono we krwi ustalone stężenie **X**.

2. **X1** jest wydalany z moczem. Wybierz wykres przedstawiający zawartość (masę) **X1** w organizmie ochotnika w ciągu dnia, w trakcie eksperymentu. Wpisz numer właściwego wykresu (s. 26).

Obiecującym sposobem usuwania węglowodorów (nawet aromatycznych) zanieczyszczających wody morskie i glebę jest wykorzystanie do tego celu różnych bakterii. W warunkach tlenowych benzen ulega biodegradacji według poniższego schematu (pierwsze trzy etapy są zbilansowane):



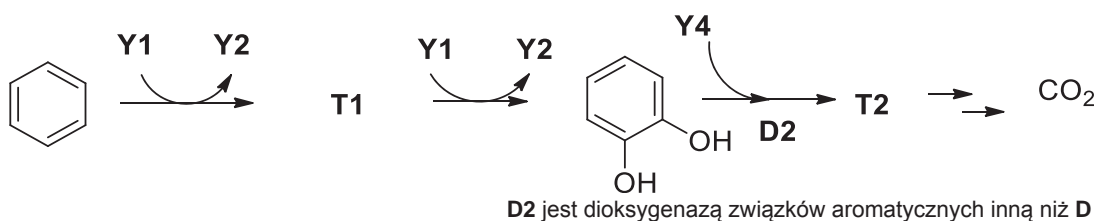
W tych samych warunkach monocykliczny aromatyczny węglowódor **P** (91,25% węgla, masowo) ulega poniższej przemianie (pierwsze trzy etapy są zbilansowane):



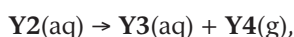
P3 wykazuje pozytywny wynik testu jodoformowego. Do całkowitego zobojętnienia 100 mg próbki **P3** potrzeba 6,41 cm³ 0,100 mol dm⁻³ roztworu KOH.

3. Wyprowadź i narysuj wzory strukturalne związków **P-P3**; w przypadku **P3** podaj jego najbardziej stabilny tautomer.

Mikroorganizmy *Alicyclophilus* są zdolne do biodegradacji węglowodorów aromatycznych, nawet w glebie. Ten proces wymaga odpowiedniego akceptora elektronu, takiego jak anion nieorganiczny **Y1** (pierwsze trzy etapy są zbilansowane).



Anion pośredni **Y2** jest enzymatycznie rozkładany zgodnie ze zbilansowanym równaniem reakcji:



gdzie **Y3** i **Y4** są zbudowane z atomów tylko jednego pierwiastka. **T2** nie zawiera dwóch identycznych grup funkcyjnych zawierających tlen. Działanie amoniakalnego roztworu Ag₂O na **T2** powoduje wypadanie osadu, a w przypadku działania na **Y3** osad nie powstaje.

4. Wyprowadź i podaj wzory **Y1-Y4**. Narysuj wzory strukturalne **T1-T2**, podając najbardziej stabilny tautomer **T2**.

Rozwiązania zadań teoretycznych

ZADANIE 1

1.1.

Amoniak: $Q = v\Delta H_{\text{par}} = 21,3 \text{ kJ}$;

$W = vC_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1) = 2,67 \text{ kJ}$.

Chlorodifluorometan: $Q = vH_{\text{par}} = 20,0 \text{ kJ}$;

$W = vC_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1) = 4,88 \text{ kJ}$.

1.2. $U \quad H \quad \textcircled{S} \quad G \quad V$

1.3.

Amoniak: $COP = Q/W = 7,98$

Chlorodifluorometan: $COP = Q/W = 4,10$

2.1. pkt (c).

2.2. pkt (d)

2.3. pkt (a)

3.

CF₃CH₂F

$COP = vH_{\text{par}} / (C_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1)) = 2,80$; Odp. NIE

CF₃CF=CH₂

$COP = \Delta H_{\text{par}} / (C_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1)) = 1,59$; Odp. NIE

4.1. $T_0 = 10,4 + 1114 / (4,87 - \log p_1) = 264 \text{ K}$

$\Delta V = (vR T_1 / p_1) - (xvRT_0 / p_1) = 6,7 \text{ dm}^3$

$Q = \Delta H = \Delta U + p_1\Delta V = \Delta U$ (frakcja ciekła) + ΔU (frakcja gazowa) + $p_1\Delta V = \Delta U$ (parowanie frakcji ciekłej w temp. T_0) + ΔU (ogrzewanie odparowanej frakcji ciekłej do temp. T_1) + ΔU (frakcji gazowej) + $p_1\Delta V =$

lub

$Q = v(1-x)(\Delta H_{\text{par}} + (C_{V(\text{gaz})} + R - C_{V(\text{ciecz})})(T_0 - T_{\text{par}})) +$

$+ vC_{V(\text{gaz})}(T_1 - T_0) + p_1\Delta V = 19,8 \text{ kJ}$

4.2. $W = vC_{V(\text{gaz})}(T_2 - T_1) = 3,15 \text{ kJ}$

$COP = Q/W = 6,3$

4.3. W punktach 0 i 3 energie wewnętrzne czynników chłodniczych są równe. Zatem:

$x \cdot (\Delta H_{\text{par}} - RT_{\text{par}} + (C_{V(\text{gaz})} - C_{V(\text{ciecz})})(T_0 - T_{\text{par}})) + C_{V(\text{ciecz})}(T_0 - T_3) = 0$,

$T_3 = 298 \text{ K}$.

4.4. pkt. (c). Komentarz: wartość COP ulegnie obniżeniu, ponieważ zmniejsza się długość linii 0-1 lub dlatego, że x (p. 4.3) rośnie i równowagowa mieszanina o temperaturze T_0 zawiera mniej cieczy, zatem mniej ciepła Q potrzeba do jej odparowania.

ZADANIE 2.

1.1. Wartość I powinna rosnąć ze wzrostem $[\text{Ac}]_0$, dla $[\text{In}]_0 = \text{const}$, ponieważ wtedy większa część pro-

duktu przejściowego **R** wejdzie w reakcję (3c). Maksymalna wartość I osiągnięta zostanie, gdy cała ilość **R** przereaguje w procesie (3c), a zatem $I_{\infty} = 1/\beta$.

1.2. Mechanizm Szyłowa składa się z początkowej reakcji:



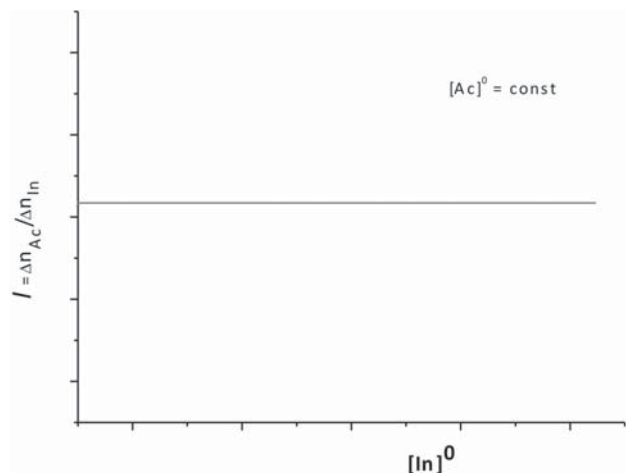
i dwóch konkurencyjnych reakcji:



Szybkości przemiany **In** i **Ac** są wyznaczane, odpowiednio, przez szybkości reakcji (3a) i (3c), w sposób wynikający z przybliżenia stanu stacjonarnego względem **R**:

$$\frac{r(3c)}{r(3a)} = \frac{k(3c)[\text{R}][\text{Ac}]}{k(3a)[\text{A}][\text{In}]} = \frac{k(3c)[\text{Ac}] \times \frac{k(3a)[\text{A}][\text{In}]}{k(3c)[\text{Ac}] + k(3b)}}{k(3a)[\text{A}][\text{In}]} = \frac{k(3c)[\text{Ac}]}{k(3c)[\text{Ac}] + k(3b)}$$

Wynika z tego, że stosunek dwóch szybkości nie zależy od początkowego stężenia $[\text{In}]_0$, a także I od niego nie zależy. Na wykresie oznacza to prostą poziomą linię, równoległą do osi $[\text{In}]_0$:



1.3. W tym przypadku I będzie stale rosnąć ze wzrostem $[\text{Ac}]_0 \rightarrow \infty$, dla $[\text{In}]_0 = \text{const}$. Szybkość reakcji (4b) może stać się tak wysoka, że przemiana **In** w reakcji (4a) stanie się znikoma i pomijalna. Zatem $I \rightarrow \infty$, jeśli $[\text{Ac}]_0 \rightarrow \infty$, dla $[\text{In}]_0 = \text{const}$.

2.1. Standardowa entalpia swobodna reakcji (5) w 600 K wynosi 66 kJ/mol. Odpowiadająca tej wartości stała równowagi wynosi:

$$K = e^{-66000/8,314/600} = 1,8 \cdot 10^{-6} = k_5 / k_{-5}$$

Rozważana jest dynamika reakcji dla standardowych ciśnień wszystkich substratów i produktów. Stosunek szybkości reakcji prostej i odwrotnej wynosi:

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{k_5[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}]} = \frac{k_5}{k_{-5}} = 1,8 \cdot 10^{-6}$$

2.2. Warunek stanu stacjonarnego jest taki sam dla obu rodników, np. dla rodnika H:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_5[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}] - k_6[\text{H}][\text{Br}_2] = 0$$

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_5[\text{H}_2]}{k_{-5}[\text{HBr}] + k_6[\text{Br}_2]}$$

Stężenia wszystkich obojętnych cząsteczek są jednakowe (odpowiadają one ciśnieniu 1 bara), zatem:

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{Br}]} = \frac{k_5}{k_{-5} + k_6} = \frac{k_5/k_{-5}}{1 + k_6/k_{-5}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-6}}{1 + 10} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Entalpia swobodna reakcji (5) wynosi w tych warunkach:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{H}][\text{HBr}]}{[\text{Br}][\text{H}_2]} = 66 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 600 \cdot \ln(1,6 \cdot 10^{-7}) = -12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stosunek szybkości reakcji wynosi:

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{k_5[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}]} = \frac{k_5}{k_{-5}} \frac{[\text{Br}]}{[\text{H}]} = \frac{k_5}{k_{-5}} \frac{1 + k_6/k_{-5}}{k_5/k_{-5}} = 1 + \frac{k_6}{k_{-5}} = 11$$

3. Zgodnie z II zasadą termodynamiki musi być spełniony następujący warunek:

$$\frac{\Delta G_{\text{ukl}}}{\Delta t} = \Delta G(7) \times r_7 + \Delta G(8) \times r_8 \leq 0$$

Zatem:

$$r_7 \leq \frac{-\Delta G(8)}{\Delta G(7)} r_8 = \frac{481,2}{46,0} \cdot 6,0 \cdot 10^{-8} = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

Jest to maksymalna możliwa szybkość sprzężonej reakcji.

Zadanie 3.

- 1.1 Kooperacja: $\beta > 1$
 Konkurencja: $0 < \beta < 1$
 Niezależność: $\beta = 1$

1.2.

$$K = \frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_b][\text{G}]} = \frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_a][\text{G}]} \cdot \frac{[\text{HG}_a]}{[\text{HG}_b]} = \beta K_b \cdot \frac{K_a}{K_b} = \beta K_a$$

2.1. Z relacji $K_b = 2K_a$ wynika: $[\text{HG}_b] = 2[\text{HG}_a]$

Bilans materiałowy względem H:

$$[\text{H}] + [\text{HG}_a] + [\text{HG}_b] + [\text{HG}_2] = [\text{H}]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

lub

$$0,1 + 3[\text{HG}_a] + [\text{HG}_2] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Bilans materiałowy względem G:

$$[\text{G}] + [\text{HG}_a] + [\text{HG}_b] + 2[\text{HG}_2] = [\text{G}]_0 = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

lub

$$0,5 + 3[\text{HG}_a] + 2[\text{HG}_2] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Rozwiązując układ dwóch równań, otrzymujemy: $[\text{HG}_a] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HG}_2] = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$, stąd $[\text{HG}_b] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$.

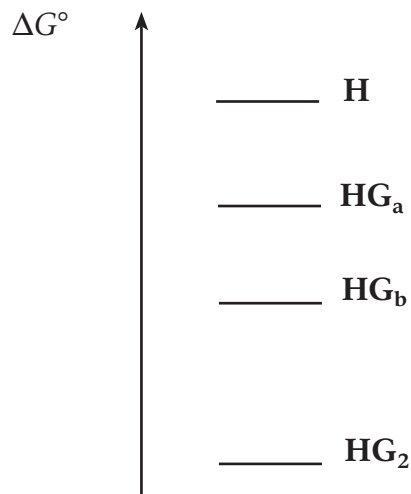
$$K_a = \frac{[\text{HG}_a]}{[\text{H}][\text{G}]} = \frac{0,1}{0,1 \cdot 0,5} = 2$$

$$\beta = \frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_a][\text{G}]K_b} = \frac{0,6}{0,1 \cdot 0,5 \cdot 4} = 3$$

$$[\text{HG}_a] = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \quad [\text{HG}_b] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HG}_2] = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}$$

2.2.



2.3.

$$1) [\text{HG}_2] = [\text{HG}_a] + [\text{HG}_b] = 3[\text{HG}_a]$$

$$\frac{[\text{HG}_2]}{[\text{HG}_a][\text{G}]} = \beta K_b = 12, \quad \frac{3}{[\text{G}]} = 12, \quad [\text{G}] = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$$

2) Bilans materiałowy względem H:

$$[\text{H}] + 3[\text{HG}_a] + [\text{HG}_2] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}] + 6[\text{HG}_a] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}] + 12[\text{H}][\text{G}] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{H}] = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$$

3) $[\text{HG}_a] = K_a[\text{H}]$ $[\text{G}] = 0,125 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$[\text{HG}_2] = 3[\text{HG}_a] = 0,375 \text{ mol dm}^{-3}$$

4) Bilans materiałowy względem G:

$$[\text{G}]_0 = [\text{G}] + 3[\text{HG}_a] + 2[\text{HG}_2] = 1,375 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$n_0(\text{G}) = 1,375 \text{ mol}$$

2.4. a) Przypadek $\beta = 0$

W tym przypadku HG_2 nie powstaje.

Bilans materiałowy względem H:

$$[H] + [HG_a] + [HG_b] = 1 \text{ mol dm}^{-3}, \text{ lub}$$

$$[H] + 3[HG_a] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Bilans materiałowy względem G:

$$[G] + [HG_a] + [HG_b] = 2 \text{ mol dm}^{-3}, \text{ lub}$$

$$[G] + 3[HG_a] = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Stała równowagi:

$$K_a = \frac{[HG_a]}{[H][G]} = 2$$

Rozwiązując układ trzech równań otrzymujemy:

$$[H] = 0,129 \text{ mol dm}^{-3} \quad [G] = 1,129 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[HG_a] = 0,290 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[HG_b] = 0,580 \text{ mol dm}^{-3} \quad [HG_2] = 0$$

b) Przypadek $\beta \rightarrow \infty$

W tym przypadku tworzenie HG_2 jest praktycznie nieodwracalne, zatem w roztworze istnieje tylko HG_2 .

$$[H] = 0 \quad [G] = 0 \quad [HG_a] = 0 \quad [HG_b] = 0$$

$$[HG_2] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Zadanie 4.

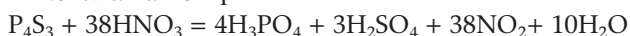
1. Osadem X_2 powstającym po dodaniu chlorku baru w kwaśnym środowisku jest siarczan baru $BaSO_4$.

Osad X_3 powstający po dodaniu siarczanu srebra to chlorek srebra $AgCl$.

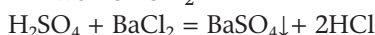
Żółtym osadem X_4 powstającym po dodaniu zasady może być tlenek rtęci HgO lub fosforan srebra Ag_3PO_4 . Stosunek mas molowych $X_4 : X_2$ wynosi 0,931 dla $HgO : BaSO_4$, co nie spełnia warunków zadania oraz 1,798 dla $Ag_3PO_4 : BaSO_4$, co po pomnożeniu przez 4/3 prowadzi do wartości 2,4. Tak więc stosunek molowy wynosi $4Ag_3PO_4 : 3BaSO_4$, co odpowiada P : S = 4:3, czyli wzór związku X_1 to P_4S_3 .

2. Wydzielający się gaz ma masę molową $1,586 \times 29 = 46 \text{ g/mol}$, a zatem jest to NO_2 .

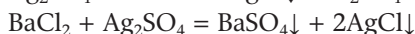
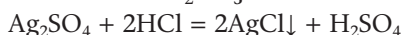
Roztworzenie X_1



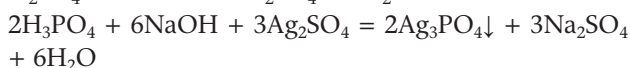
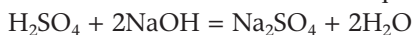
Tworzenie X_2



Tworzenie X_2 i X_3

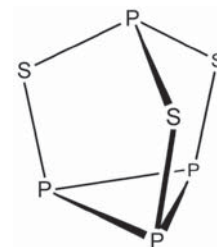


Dodanie NaOH i tworzenie X_4

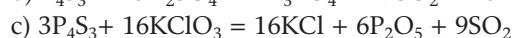
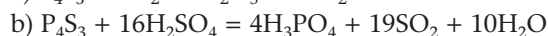
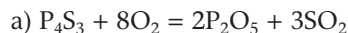


(za prawidłową odpowiedź uznawano również zobojętnianie H_3PO_4 i następującą później reakcję z Ag_2SO_4)

3. Siarczek fosforu P_4S_3 jest klatką molekularną:

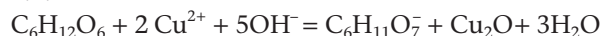


4.

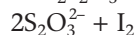
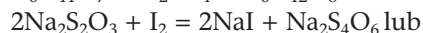
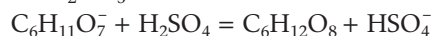
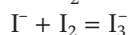
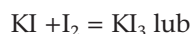
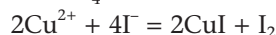


Zadanie 5.

1.1.



1.2.



1.3. Całkowita ilość miedzi(II) wynosi $50,00 \text{ cm}^3 \cdot 0,04000 \text{ mol dm}^{-3} = 2,0000 \text{ mmol}$.

Nadmiar jodu odmiareczkowano tiosiarczanem sodu: $11,87 \text{ cm}^3 \cdot 0,05078 \text{ mol dm}^{-3} = 0,6028 \text{ mmol}$.

Do utleniania cukrów potrzebne było $2,0000 - 0,6028 \text{ mmol} = 1,3972 \text{ mmol}$ miedzi(II)

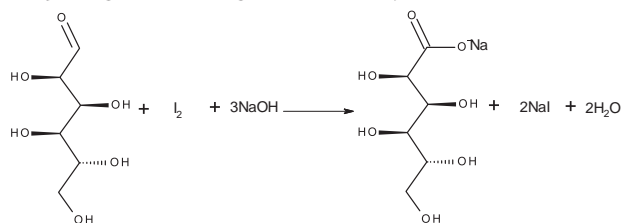
$v(\text{cukry}) = v(Cu^{2+})/2 = 0,6986 \text{ mmol}$ w $10,00 \text{ cm}^3$

$c(\text{cukry}) = 0,6986 \text{ mmol}/10,00 \text{ cm}^3 = 0,06986 \text{ mol dm}^{-3}$

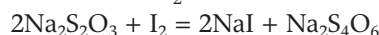
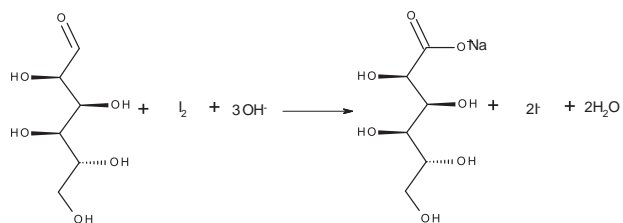
masa = $180,16 \text{ g/mol} \cdot 0,06986 \text{ mol dm}^{-3} = 12,6 \text{ g/dm}^3$



Tylko glukoza ulega utlenieniu jodem:



lub



1.5.

Całkowita ilość $\nu(I_2) = 3\nu(IO_3^-) = 3 \cdot 0,01502 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 10 \text{ cm}^3 = 0,4506 \text{ mmol}$
 $\nu(S_2O_3^{2-}) = 23,43 \text{ cm}^3 \cdot 0,01089 \text{ mol dm}^{-3} = 0,2552 \text{ mmol}$
 $\nu(S_2O_3^{2-})/2 = \nu(I_2) = 0,1276 \text{ mmol}$
 $0,4506 \text{ mmol} - 0,1276 \text{ mmol} = 0,3230 \text{ mmol}$ jodu zużyto na utlenianie glukozy
 $c(\text{glukozy}) = 0,3230 \text{ mmol}/10,00 \text{ cm}^3 = 0,03230 \text{ mol dm}^{-3}$
 masa glukozy = $180,16 \text{ g/mol} \cdot 0,03230 \text{ mol dm}^{-3} = 5,82 \text{ g/dm}^3$
 masa fruktozy = $12,6 - 5,82 = 6,78 \text{ g/dm}^3$

1.6.

$0,2 \text{ dm}^3 \cdot 5,82 \text{ g/dm}^3 = 1,16 \text{ g}$ trawionych węglowodanów, co oznacza 0,1 BEU
 lub $0,2 \text{ dm}^3 \cdot 12,6 \text{ g/dm}^3 = 2,52 \text{ g}$, co oznacza 0,2 BEU

- 2.1. a) $^{18}\text{O} + {}^1_1\text{H} \rightarrow n + ^{18}\text{F}$
 b) $^{20}\text{Ne} + {}^2_1\text{D} \rightarrow ^{18}\text{F} + \alpha$
 c) $^{19}\text{F} + {}^2_1\text{D} \rightarrow ^{20}\text{F} + {}^1_1\text{H} \dots$
 d) $^{16}\text{O} + {}^4_2\text{He} \rightarrow ^{18}\text{F} + {}^1_1\text{H} + n$

2.2.

Jądro atomowe	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Sposób rozpadu	β^+	β^-	β^+	β^-

2.3. Aktywność promieniotwórcza:

$A = \lambda N$, gdzie N jest liczbą atomów, $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$

Początkowy stosunek aktywności promieniotwórczych:

$$\frac{A_0(^{18}\text{F})}{A_0(^{17}\text{F})} = \frac{\lambda(^{18}\text{F}) \cdot \eta(^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{F}) \cdot \chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\lambda(^{17}\text{F}) \cdot \eta(^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{F}) \cdot \chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} =$$

$$= \frac{65/60}{109,7} \cdot 144,7 \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 1,43 \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})}$$

Po 5 minutach stosunek ten uległ zmianie z powodu rozpadu radioaktywnych izotopów fluoru:

$$\frac{A_{300}(^{18}\text{F})}{A_{300}(^{17}\text{F})} = \frac{A_0(^{18}\text{F}) \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{109,7} \cdot 5\right)}{A_0(^{17}\text{F}) \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{65} \cdot 300\right)} = 23,75 \cdot \frac{A_0(^{18}\text{F})}{A_0(^{17}\text{F})} =$$

$$= 33,94 \cdot \frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 10^5$$

$$\frac{\chi(\text{H}_2^{18}\text{O})}{\chi(\text{H}_2^{16}\text{O})} = 2947$$

Ułamek masowy H_2^{18}O wynosi:

$$\omega(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{2947 \cdot 20}{2947 \cdot 20 + 18} = 0,9997$$

$$\omega(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 0,9997 = 99,97\%$$

2.4. W trakcie syntezy aktywność promieniotwórcza maleje:

$$A_{3,5} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2}{109,7} \cdot 3,5\right) = 586,9 \text{ MBq}$$

$$\eta = 528,2 / 586,9 = 0,900 = 90,0\%$$

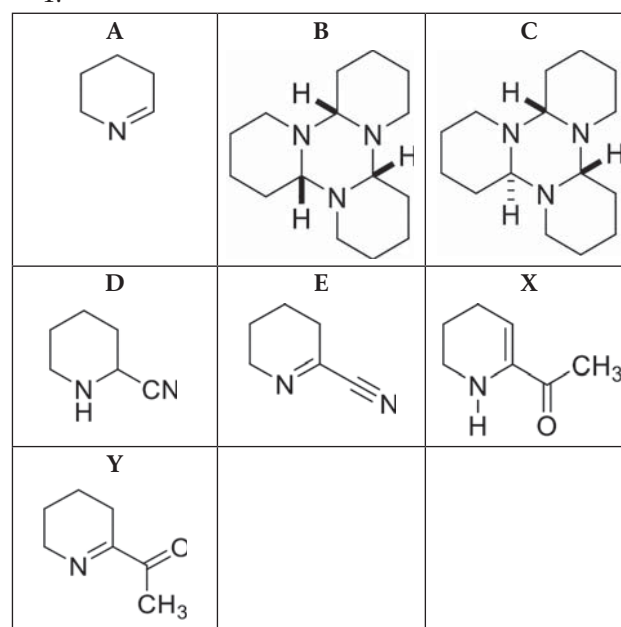
2.5. Aktywność promieniotwórcza maleje z powodu rozpadu radioaktywnego i z powodu działania układu wydalniczego (np. nerek). Zatem proces wydalania może być traktowany jako dwie konkurencyjne reakcje pierwszego rzędu. Po upływie 1 godziny aktywność promieniotwórcza wynosi:

$$A_{60} = A_0 \exp\left(-(\lambda_1 + \lambda_2)t\right) = 450 \cdot \exp\left(-\left(\frac{\ln 2}{109,7} + \frac{\ln 2}{120}\right) \cdot 600\right) =$$

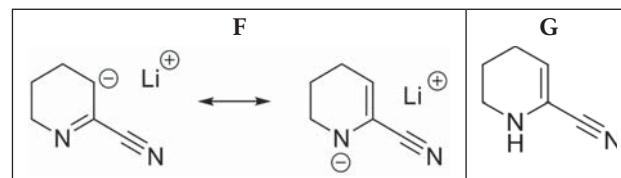
$$= 0,32 \text{ MBq}$$

Zadanie 6.

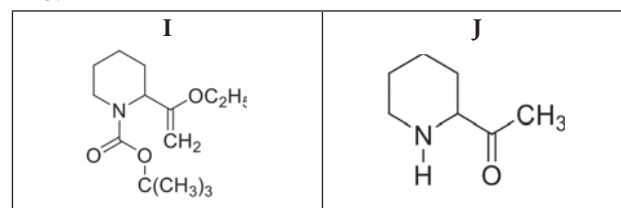
1.



2.

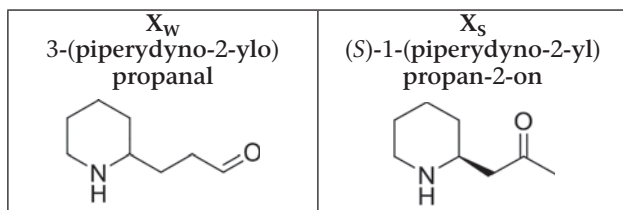


3.

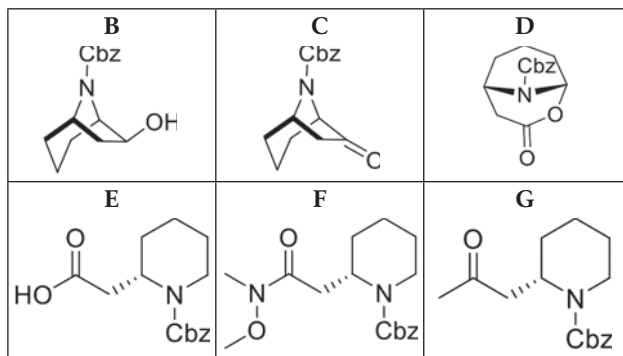


Zadanie 7

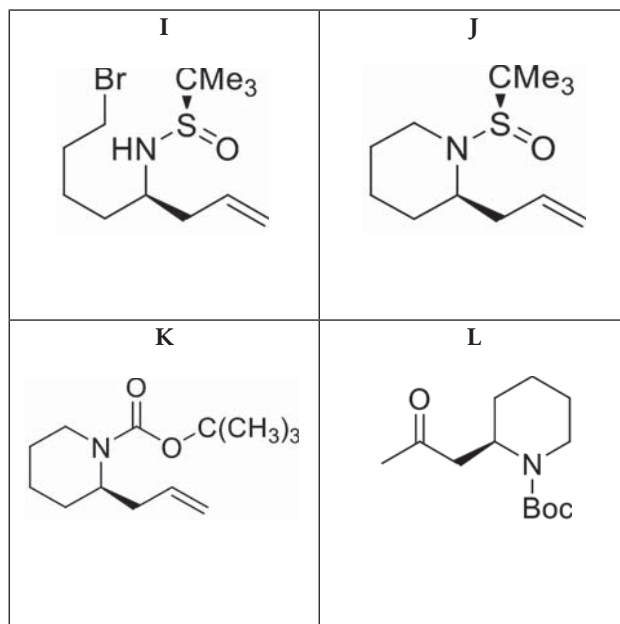
1.



2.



3. Liczba możliwych stereoisomerów $A = 4$



ZADANIE 8.

1a.

$n(C) > n(O)$ <input checked="" type="checkbox"/>	$n(C) < n(O)$ <input type="checkbox"/>	$n(C) = n(O)$ <input type="checkbox"/>	Dane niewystarczające <input type="checkbox"/>
--	---	---	---

1b. W ramach relacji 1a, dla związku X1 możliwe są trzy warianty: $(n(H) > n(C) > n(O))$, $(n(C) > n(H) > n(O))$ oraz $(n(C) > n(O) > n(H))$. Dla każdej nierówności można zapisać odpowiednie zależności, zawierające elementy szeregu geometrycznego o ilorazie q , równania wyrażające ułamki masowe węgla i ich pierwiastki.

Nierówność	Wzór	Równanie	Pierwszy pierwiastek (q_1)	Drugi pierwiastek (q_2)
$n(H) > n(C) > n(O)$	$C_{qn}H_{q^{2n}}O_n$	$\frac{12,01qn}{12,01qn + 1,008q^2n + 16,00n} = 0,5453$	2,00	7,93
$n(C) > n(H) > n(O)$	$C_{q^{2n}}H_{qn}O_n$	$\frac{12,01q^2n}{12,01q^2n + 1,008qn + 16,00n} = 0,5453$	-1,21	1,32
$n(C) > n(O) > n(H)$	$C_{q^{2n}}H_nO_{qn}$	$\frac{12,01q^2n}{12,01q^2n + 1,008n + 16,00qn} = 0,5453$	-0,06	1,66

Tylko jeden z pierwiastków jest liczbą całkowitą dodatnią, zatem wzór empiryczny ma postać C_2H_4O .

1c. Ponieważ (1) i (2) to równania reakcji, wzór X można zapisać jako: $C_{2n}H_{4n}O_n + 2H - 1O = C_{2n}H_{4n+2}O_{n-1}$. Na podstawie znanego ułamka masowego wodoru tworzymy równanie.

$$\frac{1,008(4n+2)}{12,01 \cdot 2n + 1,008(4n+2) + 16,00(n-1)} = 0,1194$$

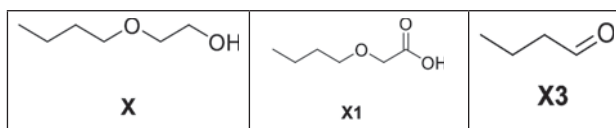
z którego wynika $n = 3$. Zatem wzór sumaryczny X to $C_6H_{14}O_2$.

1d. X_2 powstaje z X złożonego z trzech pierwiastków (C, H, O) na drodze reakcji katalizowanej przez monooksygenazę:

$$n(C) : n(H) : n(O) = \frac{100 - 51,56 - 9,74}{12} : \frac{9,74}{1,008} : \frac{51,56}{16,00} = 1 : 3 : 1$$

Ze względu na to, że liczba atomów wodoru musi być liczbą parzystą, wzór sumaryczny **X2** ma postać $C_2H_6O_2$. Inne warianty, odpowiadające większym parzystym liczbom atomu wodoru, nie są prawidłowe. Jedyną trwałą substancją o powyższym wzorze sumarycznym jest glikol etylenowy $HOCH_2CH_2OH$.

1e.



2. Prawidłowy wykres – nr 1. (Połowę punktów przyznawano za wybranie wykresu nr 5.)

3.

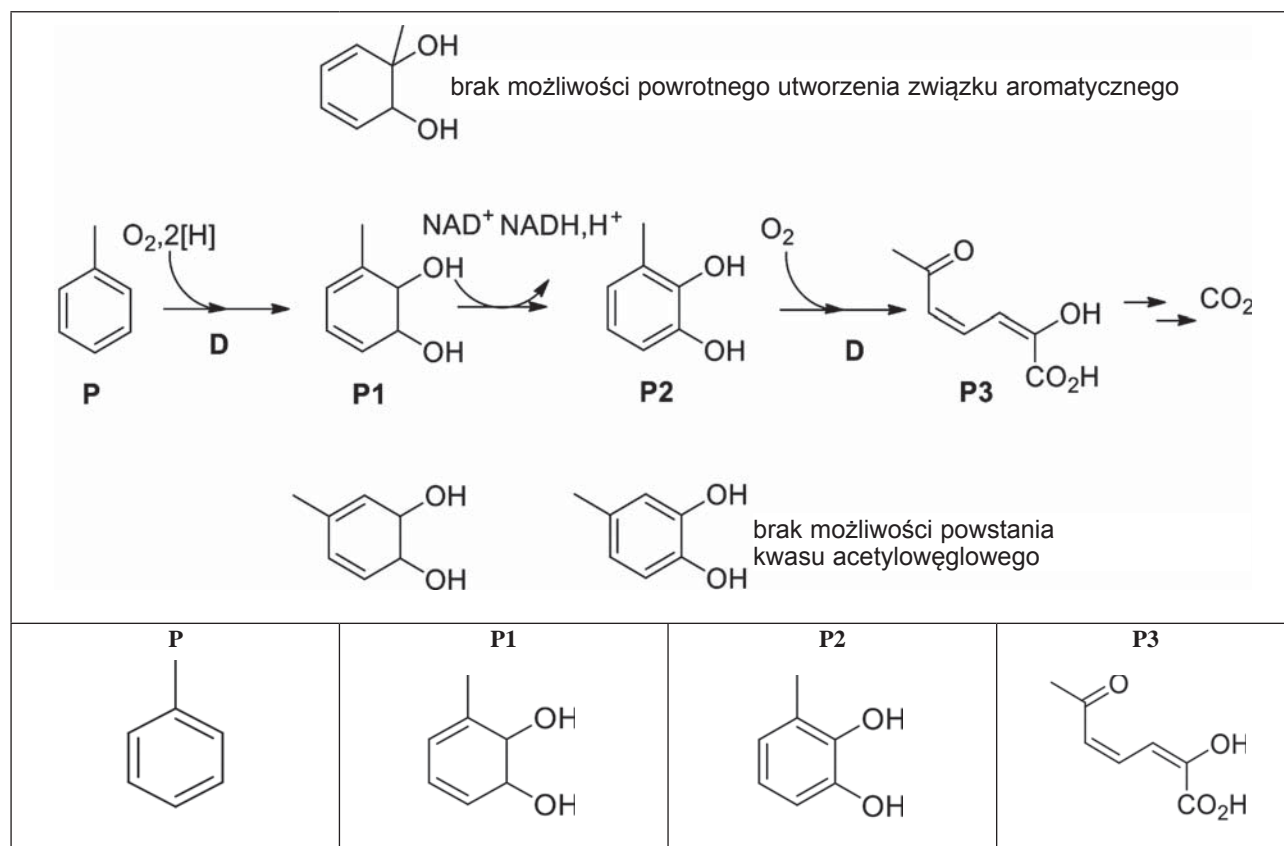
Cząsteczka dioksygenazy oddziałuje z dwoma atomami tlenu znajdującymi się w substracie w położeniach wycinalnych, na drodze reorganizacji wiązań chemicznych. Empiryczny wzór węglowodoru **P** ma postać C_7H_8 .

$$(C : H = \frac{91,25}{12,01} : \frac{100 - 91,25}{1,008} = 7 : 8). \text{ Zatem jest to toluen.}$$

Masa molowa równoważnika **P3** zawierającego grupę(-y) kwasową(-e) wynosi $\frac{100}{6,41 \cdot 0,100} = 156 \text{ g/mol}$.

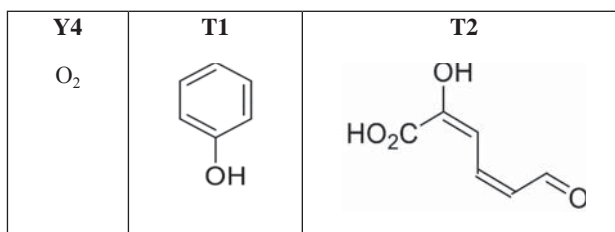
Dwa etapy z udziałem dioksygenazy sugerują skład $C_7H_8O_4$.

P3 musi być kwasem monokarboksylowym, jeśli ma zawierać siedem atomów węgla. Fragmenty zawierające grupę CH_3CO- (lub grupę $CH_3CH(OH)-$, ulegającą dalszej przemianie do CH_3CO-) są zaangażowane w reakcję jodoformową. Sugeruje to rozszczepienie benzenowego fragmentu cząsteczki w drugim etapie z udziałem oksygenazy, przebiegające na atomie węgla połączonym z grupą metylową.



4.

Y1	Y2	Y3
ClO_3^-	ClO_2^-	Cl^-



Prezentacja wyników, część 1

Działania na liczbach przybliżonych

Leszek Ruchomski

Rozwiązywanie zadań rachunkowych stanowi podstawową umiejętność każdego chemika. W trakcie prowadzonych obliczeń cała uwaga skupia się na poprawności metody prowadzącej do odpowiedzi. W prezentowanych wynikach często nie są uwzględniane cyfry znaczące. Istotą tego zagadnienia przybliża niniejszy artykuł.

Wstęp

W systemie dziesiętnym istnieje dziesięć cyfr: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oraz 9. Umożliwiają one zapisywanie liczb: 478, 100, przy czym sama cyfra również może być liczbą, np. 5. Liczby określające wartość mierzonoj cechy najczęściej są przedstawiane w formie **liczb mianowanych**, np. 45°C, 25 J, gdzie „45” oraz „25” oznacza wartość liczbową, natomiast „C”, „J” – jednostkę. Wynika stąd również określanie *roztwór mianowany*, czyli roztwór o dokładnie znanym stężeniu w jednostkach mol·dm⁻³ lub g·cm⁻³, czyli mianie.

Z rozwagą należy oceniać wartość liczb... Można się zastanawiać, czy „100” jest dużą wartością, ale bez podania miana (jednostki) i odniesienia (skali) jest to niemożliwe. Przykładowo 100 centymetrów, czyli 1 metr, w porównaniu z odległością Ziemi od Słońca (9,460·10¹² km) nie ma znaczenia, ale w pomiarach długości kciuka u człowieka stanowi dużą wartość liczbową. Podobnie jest z temperaturą, można się zastanawiać, czy „50°C” to wysoka temperatura. W tej temperaturze następuje denaturacja białka, czyli człowiek nie jest w stanie żyć, ale jądro Ziemi ma temperaturę około 6500°C, dlatego 50°C nie wpływa, w sposób znaczący, na wartość temperatury jądra Ziemi. Porównywanie liczb, a właściwie liczb mianowanych, może zostać dokonane względem zakresu, w jakim prowadzone są badania, czy obliczenia.

Cyfry znaczące

Cyfry znaczące są to *cyfry, które coś znaczą, są warte uwagi*, czyli wprowadzają istotne informacje o pomiarach lub obliczeniach. Określanie cyfr znaczących w liczbach można prześledzić na przykładach podanych w Tabeli 1.

Pojęcia „cyfra” oraz „liczba”, jak zostało wyjaśnione we Wstępie, nie są synonimami, choć cyfra może być (jednocyfrową) liczbą. Określanie cyfr znaczących to podanie ile ich jest, czyli przedstawienie „liczby cyfr

Tab. 1. Określenie cyfr znaczących w liczbach

Liczba	Liczba cyfr znaczących
1	jedna
1254	cztery
47,147	pięć
7,00002	sześć
60,000	pięć
0,002	jedna
0,00200	trzy
600	jedna lub dwie lub trzy

znaczących w liczbie”. Zwrot ten może budzić niezrozumienie i często jest utożsamiany z „ilością cyfr znaczących w liczbie”. Warto zwrócić uwagę, że „ilość” określa rzeczowniki niepoliczalne, „liczba” odnosi się do rzeczowników policzalnych. Przykładowo powiemy o „ilości powietrza”, „ilości wody”, ale „liczbie studentów” oraz „liczbie atomów”. Rzeczowniki niepoliczalne można przedstawiać w jednostkach policzalnych, np. 2 litry wody, również za pomocą liczby moli wody lub cząsteczek, ale woda nadal pozostaje rzeczownikiem niepoliczalnym. Z tego powodu użyty nagłówek w Tabeli 1 jest jak najbardziej poprawny językowo.

Najwięcej kłopotów jest związanych z cyfrą zero. Zero nie nigdy nie jest cyfrą znaczącą, gdy przed nim nie znajduje się inna cyfra niezerowa, np. 0,002 zawiera jedną cyfrę znaczącą, ale liczba 5,002 ma już cztery cyfry znaczące. Zera znajdujące się na początku stanowią o rzędzie wielkości danej liczby. Zera znajdujące się po przecinku, gdy przed nimi znajduje się cyfra niezerowa, zawsze są znaczące, np. 1,00 (trzy cyfry znaczące) oraz znajdujące się pomiędzy dwiema cyframi niezerowymi 1001 (cztery cyfry znaczące). W liczbie 7002,00 jest sześć cyfr znaczących, ponieważ należy uwzględnić nie tylko zera pomiędzy cyframi niezerowymi, ale również zera po przecinku.

Co w takim razie z zerami na końcu liczby niemającej miejsc dziesiętnych? Liczba 600 ma na pewno jedną cyfrę znaczącą, co do zer nie można tego w sposób jednoznaczny określić. Z tego powodu lepiej posłużyć się notacją naukową, która stanowi iloczyn liczby złożonej z cyfr znaczących i liczby dziesięć podniesionej do dowolnej potęgi:

$$6 \cdot 10^2 = 600 \quad (1)$$

$$6,0 \cdot 10^2 = 600 \quad (2)$$

$$6,00 \cdot 10^2 = 600 \quad (3)$$

Powyższe iloczyny (notacje naukowe) po wymnożeniu dają ten sam wynik „600”, ale pozwalają dokładnie określić liczbę cyfr znaczących. Zero po przecinku

za cyfrą niezerową zawsze jest cyfrą znaczącą. Ponadto, liczba zapisana za pomocą notacji naukowej może być mniejsza od jedności:

$$8,10 \cdot 10^{-3} = 0,00810 \quad (4)$$

Liczby dokładne i przybliżone

Liczby mogą być **dokładne**, czyli pewne lub **przybliżone**, czyli niepewne. Liczby dokładne są wartościami podanymi bezbłędnie, z nieskończoną dokładnością. Liczby przybliżone są podawane (powinny być podawane) w taki sposób, aby ostatnia cyfra była niepewna, w niektórych przypadkach dwie ostatnie cyfry są niepewne. W *Punktach 1 – 6* są wymienione wykorzystywane przez chemików liczby dokładne w obliczeniach.

Punkt 1. Wielkości we wzorach definicyjnych. *1 mol gazu, w warunkach normalnych, zajmuje objętość 22,4 dm³*, podobnie wzór określający stężenie procentowe zawiera wartość stałą o nieskończonej dokładności: 100%.

Punkt 2. Jednostki zwielokrotniające.

Przykład 1. Podać objętość 20,0 cm³ w dm³.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ dm}^3 - 1000 \text{ cm}^3 \\ V - 20,0 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$V = \frac{20,0 \text{ cm}^3 \cdot 1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}$$

$$V = 0,0200 \text{ dm}^3$$

Objętość 20,0 cm³ określona jest trzema cyframi znaczącymi, ponieważ przeliczanie (zwiększanie, zmniejszanie) jednostki nie wpływa na liczbę cyfr znaczących, należy więc zapisać 0,0200 dm³. Można to utożsamiać z *Punktem 1* (wzory definicyjne).

Punkt 3. Wynik zliczania obiektów: 2 zlewki, 55 osób.

Punkt 4. Współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji chemicznych oraz indeksy stechiometryczne w zapisie związków chemicznych (por. *Przykład 2*).

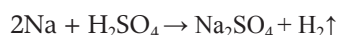
Punkt 5. Masy atomowe, cząsteczkowe, molowe (por. *Przykład 2*).

Punkt 6. Wszystkie stałe fizykochemiczne, np. $R = 8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, stała Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, również w postaci $R = 83,1 \frac{\text{hPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ oraz $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Oczywistym jest, że dla fizykochemików wyznaczających masy atomowe poszczególnych pierwiastków oraz oznaczających skład izotopów w środowisku masy atomowe są wartościami pochodzącymi z pomiaru, czyli są przybliżone. Podobnie jest z innymi stałymi, np. prędkością światła w próżni, liczbą Avogadro, stałą Plancka, stałą Boltzmann. ...**ale w podstawowych obliczeniach chemicznych na poziomie gimnazjum i szkoły średniej można je uznać za liczby dokładne, niezależnie od rozwinięcia dziesiętnego** (*Punkt 5.* oraz *6.*)!

Tabela 2 przedstawia jedne z najbardziej dokładnych, czyli najmniej zaokrąglonych mas atomowych z 2015 roku [1].

Przykład 2. Reakcja sodu z kwasem siarkowym(VI) przebiega wg równania:



Współczynniki stechiometryczne określające ilościowy przebieg reakcji są liczbami dokładnymi. Przebieg reakcji w mikroskopowej skali: 2 atomy sodu reagują z 1 cząsteczką kwasu siarkowego(VI), tworząc 2 jony sodu, 1 jon siarczanu(VI) oraz 1 cząsteczkę wodoru. W skali makroskopowej: 2 mole atomów sodu reagują z 1 molem cząsteczek kwasu siarkowego(VI), tworząc 1 mol kryształów siarczanu(VI) sodu oraz 1 mol cząsteczek wodoru. Ponadto, indeksy stechiometryczne, określające liczbę poszczególnych atomów w cząsteczce, są liczbami dokładnymi, np. 4 atomy tlenu w cząsteczce kwasu siarkowego(VI), dwa atomy w cząsteczce wodoru.

Wszystkie liczby niewymienione w *Punktach 1 – 6* stanowią liczby przybliżone. Zamiana jednostki objętości z *Przykładu 1* nie wpływa na liczbę cyfr znaczących, ale sam pomiar objętości w formie zapisu 20,0 cm³ informuje, że dokładność określona jest ostatnią cyfrą znaczącą (tzw. ostatnią cyfrą zatrzymaną) i wynosi $\pm 0,1 \text{ cm}^3$, ponieważ nie zaznaczono inaczej. Wynik pomiaru objętości znajduje się w zakresie od 19,9 cm³ do 20,1 cm³. Dokładność ważenia (pomiar masy) na zwykłej wadze analitycznej wynosi $\pm 0,0001 \text{ g}$ ($\pm 0,1 \text{ mg}$). Często rezultat wykonanego pomiaru wymaga podania dokładności przy wyniku (por. *Przykład 4*).

Przykład 3. Odważanie 1000 gramów na wagach różnych dokładności.

Tab. 2. Opis reakcji chemicznej – liczby dokładne

Atom	Na	H	S	O
Masa atomowa [u]	22,98976928	1,00784	32,059	15,99903
Reakcja	$2\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\uparrow$			
Wielkość skali	Na	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂
mikroskopowa	2 atomy	1 cząsteczka	1 zespół jonów (2Na ⁺ + SO ₄ ²⁻)	1 cząsteczka
masa atomowa lub cząsteczkowa [u]	2·22,98976928	98,071	142,035	2,01568
makroskopowa	2 mole atomów	1 mol cząsteczek	1 mol zespołu jonów	1 mol cząsteczek
masa molowa [g·mol ⁻¹]	2·22,98976928	98,071	142,035	2,01568

Jeśli ważenie 1000 gramów jest przeprowadzone na wadze z dokładnością ± 1 g, to wynik pomiaru w postaci 1000 g ma cztery cyfry znaczące z ostatnią niepewną: 1000 ± 1 g. Pomiar 1000 gramów wykonany na wadze z dokładnością ± 10 g zawiera trzy cyfry znaczące. Pomiar 1000 gramów na wadze z dokładnością $\pm 0,1$ g należy przedstawić w postaci: 1000,0 g.

Tab. 3. Dokładność ważenia

Dokładność ważenia	Masa	Notacja naukowa	Liczba cyfr znaczących
$\pm 0,1$ g	1000,0 g	$1,0000 \cdot 10^3$ g	pięć
± 1 g	1000 g	$1,000 \cdot 10^3$ g	cztery
± 10 g	1000 g	$1,00 \cdot 10^3$ g	trzy

Przykład 4. Pomiar pH roztworów.

Dokładność pomiaru pH roztworu za pomocą pehametru jest określona do rzędu setnego liczby:

- pH = 1,39 (dwie cyfry po przecinku, trzy cyfry znaczące)
- pH = 10,87 (dwie cyfry po przecinku, cztery cyfry znaczące)

Prezentacja wyników w *podpunktach a i b* wskazuje, że dokładność wynosi $\pm 0,01$ i nie wymaga zapisu „1,39 $\pm 0,01$ ”, z uwagi na fakt, że ostatnia cyfra jest niepewna. Istnieją pehametry umożliwiające pomiar do części tysięcznych: pH = 3,410 lub pH = 11,122. Taki zapis wyników wskazuje, że dokładność wynosi $\pm 0,001$, ale to nie jest prawdą. Producenci podają, że dokładność wynosi $\pm 0,002$, czyli w tym przypadku należy wynik przedstawić z podaniem dokładności:

- pH = 3,410 $\pm 0,002$
- pH = 11,122 $\pm 0,002$

Zaokrąglanie liczb

Wynik ostateczny obliczeń należy zaokrąglić i przedstawiać zgodnie z poniżej zamieszczonymi Zasadami.

Zasada I. Jeśli pierwsza z odrzuconych cyfr w liczbie jest mniej lub równa 4, to liczba w zaokrągleniu przedstawiana jest bez zmian na ostatniej zatrzymanej pozycji, tzw. *zaokrąglanie w dół*.

Przykład 5. Zaokrąglić liczbę 17,823 do trzech cyfr znaczących.

Czwartą, odrzuconą cyfrą jest „2”, czyli zaokrąglona liczba z trzema cyframi znaczącymi ma postać: 17,8.

Przykład 6. Zaokrąglić liczbę 0,291718 do dwóch cyfr znaczących.

Odrzuconą cyfrą jest „1”, czyli liczba zaokrąglona ma postać: 0,29.

Przykład 7. Zaokrąglić liczbę 235 do jednej cyfry znaczącej.

Liczba ma trzy cyfry, a przedstawienie jej w formie z jedną cyfrą znaczącą? Pierwszą cyfrą w liczbie jest „2”,

a kolejną „3”, czyli należy *zaokrąglić w dół*. Liczba po zaokrągleniu ma postać: 200, a zapis w notacji naukowej $2 \cdot 10^2$. Podobnie jak w równaniu (1), zera nie są cyframi znaczącymi, jedynie oddają rząd wielkości liczby.

Zasada II. Jeśli pierwsza z odrzuconych cyfr w liczbie jest większa od 5, to liczba w zaokrągleniu przedstawiana jest ze zwiększeniem o jeden na ostatniej zatrzymanej pozycji, tzw. *zaokrąglanie w górę*.

Przykład 8. Zaokrąglić liczbę 127,9004 do trzech cyfr znaczących.

Kolejną cyfrą po zatrzymanej jest „9”, czyli ostatnią pozostawioną należy zwiększyć o jeden i przedstawić w postaci: 128.

Przykład 9. Zaokrąglić liczbę 0,11891 do dwóch cyfr znaczących.

Kolejną cyfrą po zatrzymanej jest „8”, należy ostatnią pozostawioną cyfrę zwiększyć o jeden: 0,12.

Przykład 10. Zaokrąglić liczbę 47,1818 do jednej cyfry znaczącej.

Kolejną cyfrą po zatrzymanej jest „7”, z tego powodu ostatnią pozostawioną cyfrę należy zwiększyć o jeden i zapisać: 50.

Zasada III. Jeśli pierwszą odrzuconą cyfrą w liczbie jest 5, to... W literaturze chemicznej, fizycznej i matematycznej występują rozbieżności. Polska Norma dotycząca zasad zaokrąglania i zapisywania liczb [2] uwzględnia dwa przypadki. Wprowadzie Norma ta jest wycofana, ale nie została zastąpiona nowszym wydaniem. Obecnie obowiązujące przepisy prawne nie uitożsamiają wycofania Norm z zakazem jej stosowania!

Przypadek 1. Jeśli po cyfrze zatrzymanej kolejną jest „5” i występuje jakakolwiek cyfra niezerowa, to ostatnią zatrzymaną cyfrę należy zwiększyć o jeden (*zaokrąglanie w górę*).

Przykład 11. Zaokrąglić liczbę 78,500023 do dwóch cyfr znaczących.

Po ostatniej zatrzymanej cyfrze znajduje się „5”, ale w liczbie występują cyfry niezerowe „2” oraz „3”, więc ostatnią zatrzymaną cyfrę należy zwiększyć o jeden. Ostateczna postać liczby zaokrąglonej do dwóch cyfr znaczących: 79.

Przykład 12. Zaokrąglić liczbę 0,78650801 do trzech cyfr znaczących.

Po ostatniej zatrzymanej cyfrze jest „5”, ale po niej występują inne cyfry niezerowe, więc ostatnią zatrzymaną cyfrę w liczbie należy zwiększyć o jeden: 0,787.

Przypadek 2. Jeśli po cyfrze zatrzymanej kolejną jest „5” i nie występują inne cyfry lub są nimi zera, to ostatnią zatrzymaną cyfrę należy zaokrąglić do cyfry parzystej, przy czym „0” jest traktowane jako cyfra parzysta.

Przykład 13. Zaokrąglić liczbę 0,31450000 do trzech cyfr znaczących.

Ostatnią zatrzymaną cyfrą jest „4”, kolejna jest „5”, następne są zera, więc należy liczbę przedstawić w taki sposób, aby ostatnia zatrzymana cyfra była parzysta.

Ostateczna postać liczby: 0,314, ponieważ „4” jest cyfrą parzystą.

Przykład 14. Zaokrąglić liczbę 175 do dwóch miejsc znaczących.

Po ostatniej cyfrze zatrzymanej występuje „5”, a po niej nie ma żadnej innej. Zatrzymana cyfra „7” jest nieparzysta i z tego powodu należy ją zwiększyć o jeden do parzystej i wynik ostateczny przedstawić jako: 180.

Przykład 15. Zaokrąglić liczbę 118,95 do czterech cyfr znaczących.

Po zatrzymanej cyfrze „9” występuje „5”, należy w tym wypadku ustalić ostatnią cyfrę w liczbie jako parzystą. Ostateczna postać zaokrąglonej liczby: 119,0.

Zaokrąglanie liczb podane w *Przypadku 1 i 2* może wydawać się niejasne lub kłopotliwe. Znaczna część podręczników podaje, aby począwszy od „5” *zaokrąglać w górę*, stanowi to jednak nadużycie, co zostanie wykazane w dalszym tekście (por. *Przykład 24*). Poczynione rozważania wskazują, że liczba cyfr znaczących nie ma nic wspólnego z tzw. miejscem po przecinku. Można sformułować frazę „zaokrąglić do ... miejsca po przecinku”, ale liczba cyfr znaczących i zaokrąglenia wyników zależą od dokładności liczb w obliczeniach (por. *Działania na liczbach przybliżonych*).

Zasada IV. Zaokrąglanie należy przeprowadzać na końcu wszystkich obliczeń, jednostopniowo. Jeśli obliczenia składają się z co najmniej dwu działań, to wynik należy zaokrąglić po etapie finalnym. Zaokrąglanie po każdym etapie spowoduje większy błąd przybliżenia (por. *Przykład 24*).

Przykład 16. Zaokrąglić liczbę 27,4549 do dwu cyfr znaczących

- a) prawidłowe zaokrąglenie liczby (jednoetapowe)
 $27,4549 \approx 27$
- b) nieprawidłowe zaokrąglenie (wieloetapowe)
 $27,4549 \approx 27,455 \approx 27,46 \approx 27,5 \approx 28$

Należy jeszcze zwrócić uwagę na różnicę pomiędzy „zaokrągleniem” i „przybliżeniem”. W języku potocznym zwroty te są synonimami... Zaokrąglenie opiera się na regułach matematycznych (*Zasada I – IV*), natomiast przybliżenie jest dokonywane indywidualnie.

Przykład 17. Książka kosztuje 34,40 zł, jak zapamiętać jej cenę?

Oczywiście można zapamiętać dokładną cenę 34,40 zł, można ją również podać z przybliżeniem. Większość osób przybliży tę liczbę wg własnego uznania (brak zapisu groszy oznacza, że wartość jest przybliżona lub zaokrąglona, czyli stanowi liczbę niepewną):

- a) 30 zł
- b) 34 zł
- c) 35 zł
- d) 40 zł
- e) 50 zł

W *podpunktach a* oraz *b* przybliżenie jest dokonane z niedomiarem, czyli można uznać, że osoba dokonująca przybliżenia ma dużo drobnych w portfelu. *Podpunkt b* jest przybliżeniem i jednocześnie zaokrągleniem, ponieważ wartość jest zgodna z *Zasadą I*. W *podpunkcie c* przybliżenie jest najbardziej praktyczne, ponieważ nie zawsze mamy drobne w portfelu. *Podpunkty d* i *e* są również przybliżeniami, ponieważ osoba dokonująca przybliżenia woli, aby została reszta z zakupów niż stresować się, że przybliżenie dokonane zostało z niedomiarem. *Podpunkty c, d* oraz *e* stanowią przybliżenie z nadmiarem.

Działania na liczbach przybliżonych

Działania na liczbach dokładnych pozwalają uzyskać wyniki w postaci liczby dokładnej. Działania na liczbach przybliżonych lub przybliżonych i dokładnych powodują otrzymanie wyniku przybliżonego, czyli obciążonego błędem wynikającym z błędów pomiaru stosowanych w obliczeniach wielkości. Mnożenie i dzielenie liczb przybliżonych jest przeprowadzane nieco inaczej niż dodawanie i odejmowanie.

1. Dodawanie i odejmowanie liczb przybliżonych

Po wykonaniu działania sumę lub różnicę należy przedstawić z taką liczbą cyfr po przecinku, jaką ma najmniej dokładna liczba w działaniu, czyli o najmniejszym rozwinięciu dziesiętnym.

Przykład 18. Podać wynik działania na liczbach przybliżonych $0,14 + 13,1 + 0,1781$.

Wynik działania wynosi $0,14 + 13,1 + 0,1781 = 13,4181$, należy przedstawić tę sumę z taką liczbą cyfr po przecinku, jaką ma najmniej dokładna liczba. Liczbą z jednym miejscem dziesiętnym jest „13,1”, która mimo że zawiera trzy cyfry znaczące, jest liczbą mniej dokładną od „0,14”, ponieważ ma dwie cyfry po przecinku. Poprawny wynik powinien zawierać jedną cyfrę po przecinku

$$0,14 + 13,1 + 0,1781 = 13,4181 \approx 13,4$$

Przykład 19. Podać wynik działania na liczbach przybliżonych $0,01 + 12,3431 - 5,00 + 1,002$.

Ze względu na najmniej dokładną liczbę, jaką jest „0,01”, zawierającą dwie cyfry po przecinku, wynik może być przedstawiony z takim samym rozwinięciem dziesiętnym.

$$0,01 + 12,3431 - 5,000 + 1,002 = 8,3551 \approx 8,36$$

2. Mnożenie i dzielenie

Po wykonaniu działania iloczyn lub iloraz należy przedstawić z taką liczbą cyfr znaczących, jaka odpowiada wartości z najmniejszą liczbą cyfr znaczących w działaniu (nie ma nic wspólnego z miejscami *po przecinku*).

Przykład 20. Podać wynik działania na liczbach niepewnych $16,003 \cdot 7,01 : 2,1575$.

$$16,003 \cdot 7,01 : 2,1575 = 51,99584241$$

Liczba „7,01” zawiera najmniej cyfr znaczących i limituje wynik do trzech cyfr znaczących.

$$16,003 \cdot 7,01 : 2,1575 = 51,99584241 \approx 52,0$$

Przykład 21. Podać wynik działania na liczbach niepewnych $2,00 \cdot 0,7145 - 25,465 : 1,0044$

W pierwszej kolejności należy wykonać mnożenie i dzielenie, a następnie wykonać odejmowanie. Iloczyn zawiera trzy cyfry znaczące, z uwagi na liczbę „2,00”, natomiast iloraz pięć, każda z liczb miała pięć cyfr znaczących. Różnica wyników jest przedstawiona za pomocą dwu cyfr po przecinku. Pogrubioną czcionką zaznaczono cyfry znaczące w wynikach cząstkowych.

$$2,00 \cdot 0,7145 - 25,465 : 1,0044 = \mathbf{1,429} - \mathbf{25,3534448} \\ \mathbf{1,429} - \mathbf{25,3534448} = -23,9244448 \approx -\mathbf{23,92}$$

Błąd bezwzględny i względny

Błąd bezwzględny i błąd względny służy określeniu dokładności pomiaru lub obliczenia, w tym również zaokrąglenia liczby. Błąd bezwzględny (B) stanowi różnicę pomiędzy wartością rzeczywistą (faktyczną), a wartością zmierzona (obliczona) i wyrażany jest wzorem:

$$B = F - Z \quad (5)$$

B – błąd bezwzględny

F – wartość rzeczywista

Z – wartość zmierzona

Błąd bezwzględny może być dodatni lub ujemny, ale nie zawsze jest możliwe stwierdzenie kierunku odchylenia, ze względu na brak znajomości wartości rzeczywistej. W takich przypadkach wartość rzeczywistą stanowi wynik serii pomiarów, określony średnią arytmetyczną (\bar{x}), a wzór (5) przyjmuje wówczas postać:

$$B = |\bar{x} - Z| \quad (6)$$

Błąd względny (W) stanowi iloraz błędu bezwzględnego i wartości rzeczywistej:

$$W = \frac{F - Z}{F} \quad (7)$$

Najczęściej wyrażany jest w procentach:

$$W = \frac{F - Z}{F} \cdot 100\% \quad (8)$$

Jeśli błąd względny obliczany jest na podstawie średniej uzyskanych pomiarów, to w liczniku ułamka występuje wartość bezwzględna:

$$W = \frac{|\bar{x} - Z|}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Przykład 22. Podać błąd bezwzględny i względny oznaczenia zawartości jonów kadmu(II) w 100 cm^3 ,

jeśli uzyskano wynik $0,1257 \text{ g}$, a wartość rzeczywista wynosi $0,1241 \text{ g}$.

$$B = 0,1241 \text{ g} - 0,1257 \text{ g}$$

$$B = -0,0016 \text{ g}$$

$$W = \frac{-0,0016 \text{ g}}{0,1241 \text{ g}} \cdot 100\%$$

$$W = -1,3\%$$

Ze względu na znajomość wartości rzeczywistej możliwe jest określenie odchylenia błędu, oznaczenie dokonano z niedomiarem. **Błąd bezwzględny obliczany z liczb mianowanych również jest liczą mianowaną.**

Przykład 23. Podać błąd oznaczenia zawartości fenolu w ściekach komunalnych na podstawie uzyskanych wyników z jednej próbki analitycznej: $0,0164 \text{ g}$, $0,0162 \text{ g}$, $0,0147 \text{ g}$, $0,0131 \text{ g}$.

W tym przykładzie nie pojawia się wartość rzeczywista, z tego powodu należy przeprowadzić obliczenia z wykorzystaniem średniej arytmetycznej i zastosować wzory (6) oraz (9).

$$\bar{x} = \frac{0,0164 \text{ g} + 0,0162 \text{ g} + 0,0147 \text{ g} + 0,0131 \text{ g}}{4}$$

$$\bar{x} = 0,0151 \text{ g}$$

$$B_1 = |0,0151 \text{ g} - 0,0164 \text{ g}|$$

$$B_1 = 0,0013 \text{ g}$$

$$W_1 = \frac{0,0013 \text{ g}}{0,0151 \text{ g}} \cdot 100\%$$

$$W_1 = 8,60927\%$$

Tab. 4. Poprawna prezentacja wyników obliczeń błędów (z zachowaniem cyfr znaczących)

	Oznaczona masa fenolu [g]	Błąd bezwzględny oznaczenia fenolu [g]	Błąd względny oznaczenia fenolu [%]
Oznaczenie 1	0,0164	0,0013	8,6
Oznaczenie 2	0,0162	0,0011	7,3
Oznaczenie 3	0,0147	0,0004	2,6
Oznaczenie 4	0,0131	0,0020	13

Przykład 24. Wyjaśnienie zaokrąglenia przedstawione w *Przykładzie 2 Zasady III*.

Stopniowe zaokrąglenie, które jest niezalecane (por. *Zasada IV*), pozwoli wykazać, jaki błąd jest popełniany podczas zaokrąglenia *od cyfry 5 w górę*. Niech dane będą wyniki cząstkowe obliczeń: $25,505$; $1,755$; $0,975$; $1,525$, które należy dodać, a wynik finalny przedstawić z *dwoma cyframi po przecinku*.

a) Suma wyników bez zaokrągleń wynosi: $25,505 + 1,755 + 0,975 + 1,525 = 29,76$. Wynik bez zaokrągleń poszczególnych składników zawiera dwie cyfry po przecinku. Z tego powodu **wyniki cząstkowe poszczególnych etapów obliczeń należy**

zapisywać z większą liczbą cyfr niż warunkują to liczby użyte w tych obliczeniach!

- b) Zaokrąglenie poszczególnych wyników zgodnych z *Przypadkiem 2*: $25,505 \approx 25,50$; $1,755 \approx 1,76$; $0,975 \approx 0,98$; $1,525 \approx 1,52$. Suma zaokrąglonych liczb wynosi $25,50 + 1,76 + 0,98 + 1,52 \approx 29,76$. Suma jest zgodna z podpunktem a.
- c) Zaokrąglenie niezgodne z *Przypadkiem 2*, z zasadą od cyfry 5 w górę: $25,505 \approx 25,51$; $1,755 \approx 1,76$; $0,975 \approx 0,98$; $1,525 \approx 1,53$. Suma zaokrąglonych liczb wynosi $25,51 + 1,76 + 0,98 + 1,53 \approx 29,78$.

Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabeli 5, z jednoczesnym podaniem błędu bezwzględnego i względnego liczb zaokrąglonych zgodnie z *Przypadkiem 2* i zaokrąglonych z niepoprawną regułą od cyfry 5 w górę. Błąd popełniony przy zaokrągłaniu od 5 w górę jest większy niż przy przedstawianiu ostatniej cyfry zatrzymanej jako parzystej.

Tab. 5. Suma liczb zaokrąglonych z podaniem błędu

	Surowy wynik	Poprawne zaokrąglenie	Niepoprawne zaokrąglenie
Wynik 1	25,505	25,50	25,51
Wynik 2	1,755	1,76	1,76
Wynik 3	0,975	0,98	0,98
Wynik 4	1,525	1,52	1,53
Suma	29,76	29,76	29,78
Błąd bezwzględny		0	-0,02
Błąd względny [%]		0	-0,07

Trzy uwagi

Należy rozróżnić obliczenia oparte na liczbach dokładnych, liczbach przybliżonych oraz prezentację obliczeń zgodnych z dokładnością urządzeń służących do pomiarów. Można to zobrazować w podanych poniżej *Uwagach*.

Uwaga 1. Ile wynosi ujemny logarytm dziesiętny (dokładnej) liczby 0,01426?

Jest to zadanie ściśle matematyczne i należy wykonać logarytmowanie.

$$-\log 0,01426 = ?$$

$$-\log 0,01426 = 1,845880474$$

Liczba dokładna nie powoduje „zawężania” wyników do cyfr znaczących. Oczywiście jest, że wynik „1,845880474” podczas dalszych obliczeń zostanie zaokrąglony z uwagi na duże rozwinięcie dziesiętne.

Zbiory zadań z matematyki zawierają mnóstwo zadań obliczeniowych, ale liczby w nich występujące można traktować jako dokładne, z tego powodu nie ma konieczności zastanawiania się na cyframi znaczącymi w wyniku. Inaczej jest, gdy zadania dotyczą obliczenia konkretnej wartości na liczbach mianowanych, np. pola powierzchni, objętości, szybkości i innych.

W tych zadaniach *praktycznych* liczba cyfr znaczących powinna zostać uwzględniona w wyniku finalnym, ponieważ dane zebrane do obliczeń nie są dokładne, stanowią rezultaty pomiarów.

Uwaga 2. Ile wynosi ujemny logarytm dziesiętny liczby 0,01426, jeśli liczba logarytmowana na ostatnią cyfrę niepewną?

Wynik uzyskany na kalkulatorze jest dokładnie taki sam jak w *Uwadze 1*, ale różnica polega na logarytmowaniu liczby dokładnej i przybliżonej, w której ostatnia cyfra jest niepewna. Oznacza to, że wpływa ona na dokładność wyniku i należy to uwzględnić za pomocą cyfr znaczących. Skoro liczba logarytmowana zawiera cztery cyfry znaczące (zera na początku nie są liczbami znaczącymi), to wynik powinien zawierać taką samą ich liczbę, czyli cztery cyfry znaczące. Przed podaniem ostatecznego wyniku zawierającego cztery cyfry znaczące należy go zaokrąglić zgodnie z *Zasadami I – IV*.

$$-\log 0,01426 = 1,846$$

Dokładne wyjaśnienie: jeśli liczba 0,01426 zawiera ostatnią cyfrę niepewną, można to zapisać w postaci wyniku i dokładności pomiaru:

$$0,01426 \pm 0,00001$$

Liczba znajduje się w przedziale od 0,01425 do 0,01427 (jej średnia arytmetyczna wynosi 0,01426). Logarytmując te dwie liczby:

$$-\log 0,01425 = 1,846185136$$

$$-\log 0,01427 = 1,845576027$$

i wyliczając średnią arytmetyczną:

$$\frac{-\log 0,01425 + (-\log 0,01427)}{2} = 1,845880582$$

Po zaokrągleniu do czterech cyfr znaczących wynik ma postać: 1,846; jest identyczny z wcześniej obliczonym i również ma jedną cyfrę niepewną: $1,846 \pm 0,001$.

Uwaga 3. Jakie jest pH roztworu, w którym aktywność jonów hydroniowych wynosi $0,01426 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?

W tym przypadku obowiązuje znany wzór

$$pH = -\log \left(\frac{a_{H_3O^+}}{c^o} \right)$$

w którym „a” oznacza aktywność jonów hydroniowych w wodnym roztworze, natomiast „c^o” – standardowe stężenie substancji rozpuszczonej, równe $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Podzielenie przez wartość stężenia standardowego umożliwi logarytmowanie liczby niemianowanej:

$$pH = -\log \left(\frac{0,01426 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}}{1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}} \right)$$

Aktywność jonów hydroniowych jest liczbą mianowaną pochodzącą z pomiarów z ostatnią cyfrą niepewną, podobnie jak w *Uwadze 2* wpływa na postać ostateczną prezentowanego wyniku, ale jaka jest różnica?

Polega ona na podaniu skali, w jakiej ma być przedstawiony wynik, czyli pH.

$$pH = -\log 0,01426$$

Pomiar pH jest ograniczony dokładnością: pehаметru, oraz jakością (dokładnością) użytych do tego celu buforów kalibracyjnych. Przyrządy do pomiaru pH pozwalają na dokonanie pomiarów z dokładnością $\pm 0,01$ lub $\pm 0,002$ (por. *Przykład 4*). Oznacza to, że pomiar pH może być przedstawiony z dwiema lub trzema cyframi po przecinku:

a) $-\log 0,01426 = 1,85$

b) $-\log 0,01426 = 1,846$; poprawna forma prezentacji tego wyniku: $1,846 \pm 0,002$.

W podręcznikach chemii zalecane było przedstawianie pomiaru pH oraz obliczeń pH do drugiego miejsca po przecinku, z uwagi na ówczesnie stosowane pehаметry. Nie ma jednak nic złego w przedstawieniu pH do trzech miejsc po przecinku. Wymagane jest zaznaczenie w sposób jednoznaczny dokładności pomiaru: „ $1,846 \pm 0,002$ ”.

Zadania obliczeniowe

Zad. 1. Ułamek molowy chlorku potasu w wodnym roztworze wynosi 0,200 i zawiera 1,000 mola tej soli. Do roztworu dodano 37,300 gramów stałego KCl. Obliczyć, jaką ilość wody należy odparować z roztworu, aby ułamek molowy wody był równy 0,500. Masa molowa $M_{KCl} = 74,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Wzór określający ułamek molowy chlorku potasu:

$$x_{KCl} = \frac{n_{KCl}}{n_{KCl} + n_{H_2O}}$$

Podstawienie początkowych danych umożliwia obliczenie liczby moli wody.

$$0,200 = \frac{1,000}{1,000 + n_{H_2O}}$$

$$n_{H_2O} = 4,00 \text{ mol}$$

Dodano 37,300 gramów stałego chlorku potasu, czyli

$$n_{KCl} = \frac{37,300 \text{ g}}{74,6 \text{ g/mol}}$$

$$n_{KCl} = 0,50000 \text{ mol}$$

Suma liczby moli chlorku potasu: $1,000 \text{ mol} + 0,50000 \text{ mol} = 1,500 \text{ mol}$, a liczba moli wody 4,000 mol. Szukana jest ilość wody, którą należy usunąć z układu (odparować), aby ułamek molowy wody wynosił 0,500.

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{KCl} + n_{H_2O}}$$

$$0,500 = \frac{n_{H_2O}}{1,500 + n_{H_2O}}$$

$$n_{H_2O} = \frac{0,500 \cdot 1,500}{0,500}$$

$$n_{H_2O} = 1,50 \text{ mol}$$

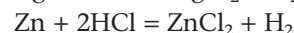
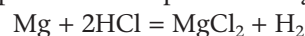
Na tym etapie obliczeń wynik zawiera trzy cyfry znaczące, co jest skutkiem mnożenia i dzielenia. Liczba moli wody, którą należy usunąć stanowi różnicę wartości początkowej i końcowej: $4,000 \text{ mol} - 1,50 \text{ mol} = 2,50 \text{ mol}$. Polecenie w treści zadania nie określa jednostki w jakiej „ilość odparowanej wody” ma być przedstawiona, z tego względu można ją podać w molach lub gramach (również w jednostkach objętości, przy założeniu jednostkowej gęstości wody). Masa odparowanej wody $2,50 \cdot 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 45,0 \text{ g}$. Jednostka, w jakiej jest prezentowany wynik, nie wpływa na liczbę cyfr znaczących, z uwagi na fakt, że masy molowe można uznać za wartości dokładne. Po każdym etapie zapisywano wyniki cząstkowe z liczbą cyfr znaczących, na jaką pozwalały użyte wartości, ze względu na brak cyfr niezerowych rozwinięć dziesiętnych poszczególnych wyników.

Zad. 2. Obliczyć, jaka masa równomolowego stopu cynku i magnezu o gęstości $2,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ ulegnie rozтворzeniu w $150,00 \text{ cm}^3$ wodnego roztworu kwasu solnego o stężeniu $2,274 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$ i gęstości $1,0376 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$? $M_{Mg} = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{Zn} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{HCl} = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Obliczenie liczby moli kwasu w roztworze

$$2,274 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 0,15000 \text{ dm}^3 = 0,3411 \text{ mol}$$

Podczas rozpuszczania stopu zachodzą reakcje:



Stop jest równomolowy, co pozwala stwierdzić zależność: 1 mol metalu reaguje z 2 molami kwasu solnego.

$$2 \text{ mol kwasu} \quad - \quad 1 \text{ mol metalu}$$

$$0,3411 \text{ mol kwasu} \quad - \quad x \text{ mol metalu}$$

$$x = 0,17055 \text{ mol stopu}$$

Obliczenie średniej masy molowej stopu opiera się na informacji o równomolowym stosunku metali zawartych w stopie; 1 mol cynku ma masę 65,4 gramów, 1 mol magnezu ma masę 24,3 gramów.

$$\overline{M} = \frac{24,3 \text{ g} + 65,4 \text{ g}}{2}$$

$$\overline{M} = 44,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Obliczenie średniej masy molowej stopu opiera się na liczbach dokładnych (masy molowe), wobec czego wynik również jest liczbą dokładną. Iloczyn średniej masy molowej i liczby moli metali w stopie pozwoli na uzyskanie masy, która ulegnie rozтворzeniu w kwasie solnym.

$$0,17055 \text{ mol} \cdot 44,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,64917 \text{ g}$$

Wynik finalny zawiera cztery cyfry znaczące, czyli ma postać **7,649 gramów stopu**.

Zad. 3. Mieszanina tlenku sodu oraz siarczku sodu o masie 132,48 g zawiera 90,51 g sodu (jonów sodu). Jaka jest zawartość siarki (jonów siarczkowych) w tej mieszaninie wyrażona w procentach masowych?

Masy molowe: $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{S}} = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Należy ułożyć układ dwóch równań, w których uwzględniona zostanie masa mieszaniny, czyli masa tlenu sodu i siarczku sodu (równanie pierwsze) oraz masa sodu w mieszaninie, pochodząca z tlenu sodu oraz siarczku sodu (równanie drugie), co zostało zaznaczone poprzez indeksy.

$$\begin{cases} m_{\text{mieszaniny}} = m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{Na}_2\text{S}} = 132,48 \\ m_{\text{Na}} = m_{\text{Na}(\text{Na}_2\text{O})} + m_{\text{Na}(\text{Na}_2\text{S})} = 90,51 \end{cases}$$

Chemik posługuje się chemiczną jednostką, czyli liczbą moli! Masa jest związana z liczbą moli poprzez zależność $m = n \cdot M$. Wykorzystując tę relację można przedstawić masę za pomocą liczby moli i masy molowej, uwzględniając korelację pomiędzy liczbą moli sodu i związkami, w którym występuje. Mol tlenu lub siarczku sodu zawiera 2 mole atomów (a dokładniej jonów) sodu. Dlatego w drugim równaniu dotyczącym masy sodu należy podłożyć mnożnik „2”. Uwzględnienie tej relacji pozwala na zmniejszenie liczby niewiadomych w układzie równań.

$$\begin{cases} 132,48 = n_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}} \\ 90,51 = 2 \cdot n_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot M_{\text{Na}} + 2 \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot M_{\text{Na}} \end{cases}$$

Podstawiając masy molowe do układu równań:

$$\begin{cases} 132,48 = n_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 62,0 + n_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 78,0 \\ 90,51 = 2 \cdot n_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 23,0 + 2 \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}} \cdot 23,0 \end{cases}$$

W celu lepszej przejrzystości liczba moli tlenu sodu zostanie oznaczona przez „x”, a liczba moli siarczku sodu przez „y”.

$$\begin{cases} 132,48 = 62,0 \cdot x + 78,0 \cdot y \\ 90,51 = 2 \cdot 23,0 \cdot x + 2 \cdot 23,0 \cdot y \end{cases}$$

Z równania pierwszego można wyznaczyć zależność na zawartość liczby moli tlenu sodu (x) w mieszaninie.

$$x = \frac{132,48}{62,0} - \frac{78,0}{62,0} \cdot y$$

czyli $x = 2,1367742 - 1,258064516 \cdot y$

Przyjmując masy molowe za liczby dokładne: pierwszy człon zawiera pięć cyfr znaczących, a drugi jest dokładny. Po podstawieniu do równania drugiego zostaje tylko jedna niewiadoma „y”, liczba moli siarczku sodu w mieszaninie.

$$90,51 = 2 \cdot 23,0 \cdot \left(\frac{132,48}{62,0} - \frac{78,0}{62,0} \cdot y \right) + 2 \cdot 23,0 \cdot y$$

$$98,2916129 - 90,51 = 57,87096774 \cdot y - 46 \cdot y$$

W lewej stronie powyższego równania odjemna zawiera pięć cyfr znaczących, a odjemnik cztery cyfry znaczące, prawa strona równania (odjemna i odjemnik) są liczbami dokładnymi, co znaczone pogrubioną czcionką. Różnica lewej strony równania zawiera dwie cyfry po przecinku, czyli trzy cyfry znaczące. Liczbę cyfr znaczących zaznaczono pogrubioną czcionką:

$$7,78161 = 11,87097 \cdot y, \text{ czyli } y = 0,65552$$

Liczba moli siarczku sodu w mieszaninie wynosi 0,65552 mola. Masa siarki w mieszaninie jest równa $0,65552 \text{ mol} \cdot 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 20,976 \text{ g}$

Zawartość procentowa siarki, wynik finalny:

$$\% S = \frac{20,976 \text{ g}}{132,48 \text{ g}} \cdot 100\%$$

$$\% S = 15,833\%$$

Tok postępowania jest prawidłowy, obliczenia również, ale prezentowany wynik jest niepoprawny. Nie uwzględnia cyfr znaczących! Przy założeniu, że masy molowe są liczbami dokładnymi, wynik końcowy jest limitowany liczbami określającymi początkową masę mieszaniny oraz masę sodu w obu związkach oraz późniejszymi działaniami na nich. Podczas wyliczania liczby moli siarczku sodu w mieszaninie jest wykonywane odejmowanie liczby z pięcioma cyframi znaczącymi (dwie po przecinku) od liczby z czterema cyframi znaczącymi (dwie po przecinku), co powoduje, że różnica ma trzy cyfry znaczące (dwie po przecinku). W dalszych obliczeniach wyniki częściowe są określone poprzez trzy cyfry znaczące (nie pojawia się dodawanie ani odejmowanie). Wyniki częściowe poszczególnych etapów były zbierane (zapisywane) z większą dokładnością, a zaokrąglenie dokonane po etapie finalnym. Poprawie prezentowany wynik końcowy obliczeń: **%S = 15,8%**.

Podsumowanie

Poprawna prezentacja wyników pomiarów i obliczeń wymaga określenia liczby cyfr znaczących poszczególnych danych, znajomości działań na liczbach przybliżonych oraz zasad poprawnego zaokrąglania liczb. Należy pamiętać, że współczynniki stechiometryczne oraz indeksy stechiometryczne są liczbami dokładnymi. Podobnie za liczby dokładne można uznać masy molowe, stałe fizykochemiczne w podstawowych obliczeniach chemicznych. Ważna jest również nie tylko liczba cyfr znaczących w danych użytych do obliczeń, ale również ograniczenia wynikające z dokładności pomiaru, jak w przypadku pomiaru pH.

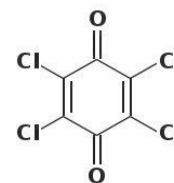
mgr inż. Leszek Ruchomski
leszkeruchomski@gmail.com

Literatura:

- [1] *Standard atomic weights*, Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, <http://www.ciaaw.org/atomic-weights.htm>
- [2] *Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb*, Polska Norma, PN-N-02120:1970

Sprostowanie

W numerze 4/2015, na s. 47 ukazał się błędny, z winy Redakcji, wzór strukturalny chloranilu, który powinien mieć postać:



Nie – zwykła woda

Woda jest fascynującym związkiem chemicznym – jednym z żywiołów (obok ognia, ziemi, powietrza), któremu w poprzednich wiekach przypisywano nadzwyczajne moce i traktowano jak kolebkę życia.

Joanna Kurek

Woda jest naszym wspólnym skarbem, powinniśmy więc dołożyć wszelkich starań, aby była możliwie czysta, a jej straty możliwie najmniejsze. Woda jest powszechna w naszym życiu w różnych postaciach: w napojach (np. w porannej kawie czy herbacie), jako prysznic bądź kąpiel, poprzez opady deszczu lub śniegu, kałuże, morza, jeziora czy rzeki, a także zawierają ją nasze organizmy oraz wszystkie pozostałe zwierzęce i roślinne, a także bakterie.

Potrzebujemy wody, woda nas otacza i w znacznym stopniu jesteśmy z niej „zbudowani”. Woda jest fascynującym związkiem chemicznym – jednym z żywiołów (obok ognia, ziemi, powietrza), któremu w poprzednich wiekach przypisywano nadzwyczajne moce i traktowano jak kolebkę życia. Wszystkie organizmy zamieszkujące Ziemię do wzrostu w początkowej fazie życia potrzebują wody – glony, ryby, gady, ptaki i człowiek. Wszelkie procesy biochemiczne zachodzące w organizmach roślinnych czy zwierzęcych związane są także z obecnością wody. Woda jest środowiskiem życia wielu organizmów, rozpuszczalnikiem, reagentem w wielu reakcjach biochemicznych.

Woda w przyrodzie przechodzi cyklicznie, choć nie zawsze, przez trzy stany skupienia: stały, ciekły i gazowy. W określonych warunkach może też z pary wodnej zamienić się bezpośrednio w lód z pominięciem stanu ciekłego oraz także z lodu w parę wodną (zachodzi wtedy zjawisko sublimacji i resublimacji). Jej zadziwiające właściwości można zauważyć wokół nas. Jest wszechobecna i traktowana jako żywioł o najistotniejszym znaczeniu. Grecki filozof i matematyk Tales z Miletu w VI w. p.n.e. przedstawił ówczesne rozumienie świata jako oparte na istnieniu najważniejszego żywiołu – wody – cieczy wiecznej i powszechnej, opływającej wszystko i wobec tego wszystko z niej powstać musiało.

Kolejny pogląd na temat wody głosił grecki filozof Empedokles (połowa V w. p.n.e.) – według niego woda jest tym, co krąży i płynie, a w połączeniu z ziemią tworzy materię ruchomą i ożywioną. Nieco później, bo w XVIII w. chemik Antoine de Lavoisier udowodnił, że woda jest związkiem zbudowanym z dwóch substancji „powietrznych” (gazowych), które zostały nazwane: tlen i wodór. Ponadto Lavoisier udowodnił, że rozkład wody powoduje

uzyskanie dwóch tych samych substancji: tlenu i wodoru i przeprowadził syntezę wody z tych pierwiastków. Jego badania spowodowały obalenie dogmatu, według którego woda traktowana była jako element niezniszczalny. Późniejsze badania potwierdziły fakt, że woda jest związkiem chemicznym zbudowanym z dwóch substancji, które są pierwiastkami (to dopiero one są „nierozkładalne”). Gdy wzór chemiczny wody był już znany, rozpoczęto drobiazgowo analizy dotyczące jej reaktywności oraz polegające na określeniu rozpuszczalności poszczególnych soli.

Dzisiaj już każdy wie, że cząsteczka wody ma wzór sumaryczny H_2O i można ją otrzymać w wyniku połączenia 2 cząsteczek (moli) wodoru i jednej cząsteczki (mola) tlenu. Faktem jest, że gdy pomyślimy o cieczy, to praktycznie każdy pomyśli o wodzie, gdyż ta jest najbardziej wokół nas rozpowszechniona.

Istnieją dowody, że woda występuje też w odległych galaktykach w postaci ogromnych chmur. To właśnie w tych chmurach, również obecnie, dochodzi do tworzenia nowych gwiazd. Obecność wody stwierdzono, poza Ziemią, na Marsie, Merkury, Wenus, Jowiszu i Saturnie.

Naturalne miejsca, w których woda spływa ze zbocza, już od dawna służyły ludziom do napędzania młynów wodnych i mielenia zboża na mąkę. W późniejszych wiekach młyny wodne dostarczały też energię różnym rodzajom przemysłu: tekstylnego, papierniczego czy metalurgicznego. Energia hydroelektryczna czerpana z wody zyskała miano „białego węgla”.

Wodociągi budowano już w starożytnym Rzymie w II wieku, natomiast na Zachodzie pojawiły się dopiero w XI wieku. Woda bieżąca w XIX wieku była coraz bardziej powszechna i używana w domach oraz miejscach pracy, a ponadto w miastach i wsiach – do zabiegów higienicznych. Jednocześnie w XIX wieku woda zyskała status towaru: stała się produktem handlowym i przemysłowym. W 1853 roku w Paryżu założono Spółkę Powszechną Wód jako instytucję użyteczności publicznej, która zajmowała się dostarczaniem wody pitnej, a w 1860 wprowadzono opłaty i liczniki za taką wodę. Ogólnodostępne dobro stworzone przez naturę stało się towarem.

Prowadząc rozważania na temat wody, warto zwrócić także uwagę na zagadnienia takie jak: stany skupienia H_2O , naturalne formy wody (śnieg, kry, lodowce, źródła, jeziora, stawy, rzeki morza i oceany, opady deszczu, para wodna, mgły), budowę cząsteczki wody, różne rodzaje

wody, procesy biochemiczne zachodzące w obecności wody (między innymi: komórka i woda), rozpuszczalność związków chemicznych w wodzie.

Czym jest dla nas woda?

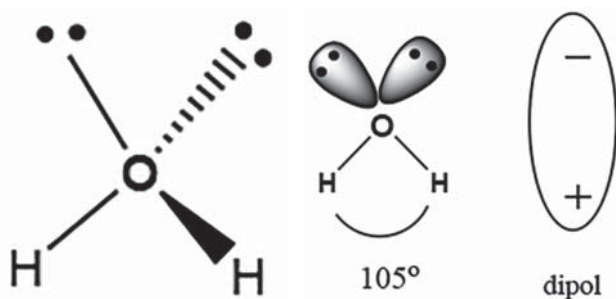
Oczywiście woda jest podstawą życia. W ciele dorosłego człowieka znajduje się około 60% wody, natomiast u dzieci stanowi nawet około 75 %. Straty wody w organizmie mogą być dla nas niebezpieczne, gdyż chociaż brak około 3% wywołuje tylko zmęczenie, to utrata 10% zagraża już życiu. Przyjmuje się, że dziennie należy dostarczyć co najmniej 1 litr wody i jest to minimalna ilość, aby zapobiec zmianom patologicznym w organizmie. Oczywiście w czasie upałów należy spożyć nawet do 3 litrów.

Woda w naszych organizmach transportuje składniki odżywcze z pokarmu do poszczególnych komórek organizmu oraz ułatwia wydalanie z nich szkodliwych produktów przemiany materii. Woda oczywiście wspomaga także transport takich substancji, jak hormony czy enzymy, reguluje ciepłotę naszego ciała oraz przenosi inne związki i proste jony, tak bardzo potrzebne do prawidłowego funkcjonowania organizmu: makroskładniki (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), nieorganiczne związki azotu, żelazo, krzemiany, mikroelementy (pierwiastki śladowe). Informacje o innych, również bardzo istotnych aspektach dotyczących wody zostały przedstawione poniżej.

Budowa wody

Oksydan to, sugerowana przez IUPAC, jeszcze jedna z nazw, określających związek o wzorze H_2O . Wodę można też traktować jako wodorek niemetalu – wodorek tlenu (lub – tlenek wodoru), w którego cząsteczce istnieją spolaryzowane dodatnio atomu wodoru i spolaryzowane ujemnie atomy tlenu, a tak zbudowane cząsteczki to dipole. Ma to związek z nieliniową budową cząsteczki. Rezultatem tego jest duży moment dipolowy i zarazem duża względna przenikalność elektryczna.

Cząsteczka wody ma kątową budowę przestrzenną, przy czym wartość liczby przestrzennej wynosi 4. W związku z tym atomem centralnym jest atom tlenu leżący w środku tetraedru, a do dwóch jego naroży skierowane są dwie wolne pary elektronowe z atomu tlenu i do dwóch kolejnych dwa atomu wodoru. Sposób, w jaki ułożone są atomy cząsteczki wody w przestrzeni obrazuje rys.1. Według obliczeń trygonometrycznych kąt między poszczególnymi wiązaniami sigma w takiej strukturze



Rys.1. Budowa cząsteczki w wody

powinien wynosić $109^\circ 28'$, jednak w cząsteczce wody następuje jego deformacja wskutek silnego odpychania wolnych par elektronowych, przez co w rzeczywistości kąt ten ma miarę około 105° , a dokładnie $104^\circ 27'$. Walencyjnym orbitalom atomu tlenu w cząsteczce wody przypisuje się hybrydyzację sp^3 .

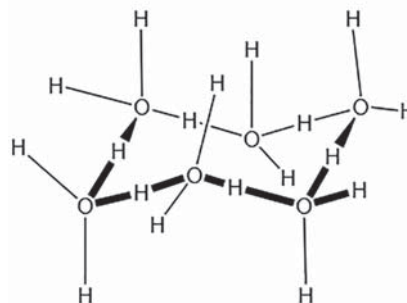
O stanach skupienia wody

W typowych warunkach woda jest cieczą bez zapachu i smaku – bezbarwną, ale wykazującą barwę niebieską w warstwach o grubości przekraczającej 2 metry. Powszechnie wiadomo, że woda w zależności od temperatury może występować w stanie ciekłym, stałym (lód) oraz gazowym (para wodna). Ciecz ta jest jedyną w przyrodzie substancją występującą w postaci trzech stanów skupienia: stałym – lód na biegunach, ciekłym – woda w oceanach, rzekach, jeziorach i innych zbiornikach oraz gazowym – jako para wodna w powietrzu. W temp. 0°C gęstość wody wynosi $0,9999\text{g/cm}^3$, a najwyższą gęstość woda osiąga w temperaturze $3,98^\circ\text{C}$.

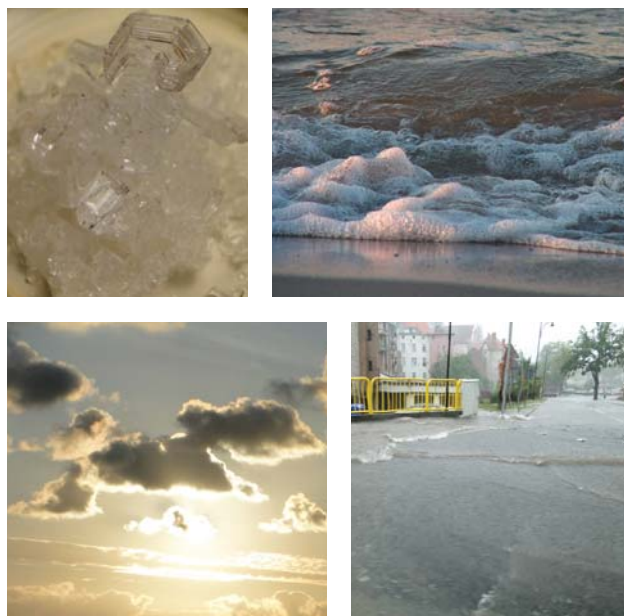
Niezwykłość stałego stanu skupienia wody polega na tym, że jest on lżejszy od ciekłej wody, bo ma gęstość $0,924\text{g/cm}^3$, co oznacza, że lód pływa po wodzie, przy czym około 87% jego bryły zanurzone jest pod wodą. Podane dane dotyczą normalnych warunków ciśnienia. Zmniejszenie gęstości rekompensowane jest zwiększaniem objętości w trakcie procesu zamrażania wody.

Zazwyczaj ciała stałe są znacznie cięższe od cieczy i znajdują się na dnie danego zbiornika z odpowiednią cieczą, a woda należy do tych nielicznych substancji, które krzepnąc zwiększają swoją objętość. Zjawisko to ma często negatywne skutki, gdy zamrażanie w naczyniach dość szczelnych, np. w rurach, butelkach, które wtedy pękają, czy w przyrodzie w szczelinach górskich, czego wynikiem jest pęknięcie skał.

Struktura lodu w pewnym stopniu przypomina strukturę diamentu (gdzie ma miejsce przestrzenne tetraedryczne połączenie poszczególnych atomów węgla za pomocą czterech wiązań), w której poszczególne cząsteczki wody łączą się za pomocą jednak innych wiązań – mostków wodorowych. Oba atomy wodoru cząsteczki wody tworzą dwa wiązania wodorowe z dwoma atomami tlenu sąsiednich cząsteczek, a obie pary elektronów przy atomie tlenu tworzą takie same dwa wiązania z atomami wodoru najbliższych cząsteczek wody. W ten sposób każdy atom tlenu otoczony jest czterema atomami wodoru, a każdy atom wodoru sąsiaduje z dwoma atomami tlenu. Tetraedrycznie ułożone cząsteczki wody w lodzie w trój-



Rys. 2. Ułożenie cząsteczek wody w lodzie



Fot. 1. Woda – żywioł w różnych formach w powietrzu i na lądzie: lód, fala morską, chmury, silne opady deszczu zalewające ulicę

wymiarowej przestrzeni tworzą warstwy siodełkato-odkształconych sześcioczołowych pierścieni (rys.2). Po- między tak ułożonymi warstwami pozostają niewielkie przestrzenie, co w efekcie powoduje wspomnianą wcze- śniej mniejszą od ciekłej wody gęstość lodu.

Siła wiązań wodorowych w lodzie objawia się przez jego duże ciepło topnienia. Po dostarczeniu energii część mostków wodorowych ulega zerwaniu, a pojedyncze czą- steczki wody wnikają pomiędzy warstwy, co powoduje, że w temperaturze 4°C gęstość jest największa.

Innym bardzo ciekawym i w pewnym sensie nie- uchwytnym zjawiskiem są zimowe płatki śniegu. Istnieje pogląd, że nie ma dwóch identycznych płatków śniegu, jednak naukowcy rozróżniają kilkanaście typów śnieży- nek, między innymi: gwiazdki, graniastosłupy i słupki wieńcowate. Najczęściej płatki mają regularną budowę sześcioramienną (heksagonalną). Płatki śniegu powsta- ją w procesie resublimacji, czyli przejścia pary wodnej bezpośrednio w lód (z pominięciem stanu ciekłego). Jest to o tyle istotne, że proces ten wysoko w chmurach nie jest niczym zakłócony i kryształ (płatek śniegu) rozrasta się na np. drobinie kurzu czy pyłku tworząc tak regular- ny kształt.

W stanie pary woda występuje w postaci pojedynczych cząsteczek, które w stanie ciekłym formują asocjaty łącząc się za pomocą wiązania wodorowego w długie łańcuchy i struktury trójwymiarowe (H₂O)_n.

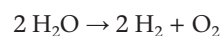
Polaryzacja wiązania O-H w cząsteczce wody powo- duje duży moment dipolowy 6,2×10⁻³⁰ C·m (1,86 D) i wyjątkowo dużą wartość względnej przenikalności elektrycznej: 80,4 w temperaturze 20°C. Dla porównania inny wodorek z grupy tlenowców – siarkowodór H₂S ma już znacznie niższą wartość momentu dipolowego 3,1·10⁻³⁰ (C·m), a selenowodór H₂Se i tellurowodór H₂Te nie są po- larne. Efektem silnej polaryzacji w cząsteczkach wody jest występowanie pomiędzy nimi opisanych wyżej wiązań wodorowych.

Reaktywność

W temperaturze pokojowej woda ulega w nieznac- znym stopniu dysocjacji (iloczyn jonowy wody wynosi $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ w temp. 25°C):



W temperaturze powyżej ok. 2000°C woda rozpada się na pierwiastki, czyli z 2 cząsteczek wody powstaje 1 czą- steczka tlenu i dwie cząsteczki wodoru (lub odpowiednio z 2 moli cząsteczek wody powstają dwa mole cząsteczek wodoru i jeden mol cząsteczek tlenu):

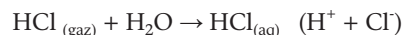


Ponadto woda reaguje z metalami pierwszej i drugiej grupy układu okresowego z wytworzeniem odpowied- niego wodorotlenku i wydzielaniem wodoru oraz pew- nych ilości ciepła.

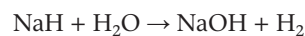


gdzie: M – metal, odpowiednio, pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego

Reakcja pomiędzy wodą a metalami oraz elektrolitami w niej zawartymi powoduje korozję. Woda reaguje tak- że z chlorem i bromem (poniżej, patrz woda bromowa, woda chlorowa). Pod wpływem wody zachodzi dysocja- cja gazów, takich jak np. chlorowodór czy bromowodór, w wyniku czego powstają mocne nieorganiczne kwasy beztlenowe



Woda wchodzi też w energiczną reakcję z wodorokami metali z wytworzeniem wodorotlenku, wydzielaniem wodoru i pewnych ilości ciepła, np.



Nie każda „woda” to H₂O, czyli o różnych rodzajach wody

Woda występuje w formie czystej lub związanej, np. w minerałach i skałach lub jako składnik mieszanin. Ponadto pojęcie wody nie zawsze w praktyce odnosi się do czystej formy H₂O. Pojęcie „woda” przypisać można wodzie ciężkiej, destylowanej, pitnej, źródlanej, mineral- nej i morskiej, zawierających także inne składniki, w tym kationy i aniony stanowiące o stopniu jej zmineralizowa- nia. Przykłady wymienionych powyżej „wód” zestawio- no poniżej:

Woda ciężka (tlenek deuteru)

Pod tym pojęciem mieści się izotopowa odmiana wody o wzorze sumarycznym D₂O lub DHO, w cząsteczkach których atom lub atomy wodoru (protu) zostały zamie- nione jego deuterową formą. Istnieje też inna odmiana izotopowa wody – T₂O, w której zamiast atomów wodo- ru H znajdują się atomy trytu, kolejnego izotopu wodo- ru. Obecność izotopowych atomów w cząsteczkach po- woduje zmianę we właściwościach fizycznych, np. D₂O to bezbarwna i bezwonna ciecz o temperaturze wrzenia 101,4°C, temp. topnienia 3,82°C i gęstości 1,104g/cm³. W przypadku T₂O zmiana właściwości w stosunku do H₂O jest jeszcze większa: jej temperatura topnienia to 4,49°C, a temperatura wrzenia 101,5°C.

Podane dane dotyczą normalnych warunków ciśnienia. To, że w cząsteczce wody ciężkiej znajdują się dwa izotopowe atomy wodoru warunkuje jej specyficzne praktyczne zastosowania. Woda ciężka służy, między innymi, do badania mechanizmów różnych reakcji metodą znakowania izotopowego, np. do wykrywania sposobu wymiany atomów wodoru w określonych związkach, np. organicznych, w celu określenia ich struktury. Woda ciężka jest stosowana także jako rozpuszczalnik w technice NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) do badania związków organicznych, gdy ma miejsce wymiana atomów wodoru na atomy deuteru w określonych miejscach w badanych cząsteczkach. Ponadto woda ta stosowana może być w reakcjach jądrowych jako moderator w reaktorach atomowych, gdyż ma zdolność spowalniania neutronów prędkich, której to właściwości „zwykła” woda nie wykazuje.

Woda destylowana i woda pitna

Czystą H_2O można uzyskać na drodze destylacji, kiedy to woda pozbawiona zostaje wszelkich zanieczyszczeń mineralnych oraz zawiesin mechanicznych. Składniki lotne zawarte w wodzie, takie jak CO_2 czy amoniak przechodzą w trakcie destylacji z parą wodną do destylatu, po czym można je oddzielić np. przez odgazowanie. Dla specjalnych celów przeprowadza się destylację podwójną otrzymując wodę redestylowaną. Wodę destylowaną i redestylowaną, niekiedy dodatkowo oczyszczaną za pomocą wymienników jonowych, stosuje się w laboratoriach i procesach technologicznych wymagających wysokiej czystości tego rozpuszczalnika.

W minionych latach często można było usłyszeć informację o tym, jakoby woda demineralizowana była korzystniejsza jako woda pitna dla człowieka i szeroko reklamowano przeznaczone do montażu w domach filtry, mające odmineralizować wodę kranową (wodociągową) przed jej spożyciem. W filtrach tych, do oczyszczenia wody z wszelkich zawartych w niej zanieczyszczeń, stosowany był proces osmozy odwróconej. Filtry te miały więc za zadanie usuwać z wody toksyczne zanieczyszczenia, takie jak metale ciężkie (w tym zaliczane do nich żelazo), pestycydy, azotany i inne związki, ale zarazem pozbawiały wodę również istotnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka soli mineralnych, które trudno zatem uważać za zanieczyszczenia.

Zawartość jonów wapnia i magnezu jest podstawową cechą wody pitnej, jest źródłem jej twardości (patrz niżej)



i ma przez to istotne znaczenia dla człowieka, bo w ten sposób można uzupełniać niedobory tych pierwiastków. Co więcej, w tej formie są one znacznie lepiej przyswajalne niż z pokarmów. Przykładowo: jony magnezu z wody pitnej wchłaniają się 30 razy lepiej niż te zawarte w innym pożywieniu.

Na podstawie przeprowadzonych badań określono optymalną zawartość substancji rozpuszczonych (TDS – *Total Dissolved Solids*) w wodzie, przy czym woda pitna powinna wykazywać minimalną wartość TDS na poziomie 100 mg/dm^3 , natomiast minimalna zawartość jonów wapnia powinna wynosić 30 mg/dm^3 , gdyż taka ich zawartość zmniejsza ryzyko zmian w gospodarce wapniowej i potasowej człowieka oraz ryzyko zmian w tkance kostnej.

Wody mineralne (zdrojowe wody źródlane)

Wodą wykorzystywaną przez człowieka głównie do picia jest woda mineralna (pochodzenia źródłanego lub gruntowego), pobierana do celów leczniczych przez ujęcie ze źródła. Wody mineralne charakteryzują się dużymi ilościami określonych składników mineralnych, takich jak rozpuszczone gazy i sole, przez co posiadają specyficzne właściwości dla zdrowia człowieka. Rozróżnić można następujące rodzaje wód: szczawy – zawierające CO_2 i wodorowęglany litowców; wody mineralne gorzkie – zawierające siarczan(VI) magnezu; wody mineralne siarczane z zawartością siarkowodoru H_2S ; wody mineralne żelaziste, zawierające w swoim składzie wodorowęglan żelaza(II) $Fe(HCO_3)_2$; solanki, których głównym składnikiem jest chlorek sodu $NaCl$; cieplice (termy) – gorące wody o różnym składzie. Niektóre wody mineralne są bogate w związki bromu lub jodu. Można też otrzymywać wody mineralne sztucznie poprzez rozpuszczenie w nich odpowiedniego zestawu soli, czego przykładem jest woda emska.

Wody mineralne, ze względu na skład i charakter chemiczny, dodatkowo dzieli się na: słabo zmineralizowane, w których dominują kwaśne węglany wapnia i magnezu; średnio zmineralizowane (słonawe), zawierające kwaśne węglany, siarczan wapnia i magnezu oraz chlorek sodu; silnie zmineralizowane (słone), solanki – z dominującą zawartością chlorków sodu i wapnia. Wody mineralne o zawartości anionów wodorowęglanowych HCO_3^- powyżej 600 mg/l określa się jako alkaliczne.

Lecznicze wody mineralne zawierają składniki o specyficznej aktywności biologicznej i powinny być spożywane w dawkach zaleconych przez lekarza. Do mikroskładników nadających wodom podziemnym leczniczy charakter zalicza się fluor i jod. Do wód leczniczych wspomagających poprawę zdrowia ludzi zaliczane są niżej wymienione, wywołujące korzystny efekt terapeutyczny: woda krzemowa – zawierająca co najmniej 100 mg/dm^3 kwasu metakrzemowego w postaci jonów SiO_3^{2-} ; woda kwasowęgłowa – zawierająca od 250 mg/dm^3 do 999 mg/dm^3 wolnego CO_2 ; woda jodkowa – (zawierająca co najmniej $1,0\text{ mg/dm}^3$ jonu jodkowego I); woda glauberska – siarczanowo-sodowa, w której udział jonów siarczanowego SO_4^{2-} i sodowego Na^+ wynosi co najmniej po 10% mg/L ; woda fluorkowa – (co najmniej $1,0\text{ mg/dm}^3$ jonu fluorowego F); woda chlorkowa – woda o składzie chemicznym z dominacją jonu chlorkowego Cl. Wody chlorkowe mają charakter wspomnianych wyżej wód słonych i solanek. Z kolei woda siarczkowa zawiera co najmniej

1 mg/dm³ siarki występującej w postaci siarkowodoru (H₂S) i jonu wodorosiarczkowego (HS⁻), a woda żelazista zawiera co najmniej 10 mg/dm³ jonu żelazawego (Fe²⁺).

Najbardziej uniwersalne są naturalne wody źródlane, nisko zmineralizowane. Mogą je pić bez ograniczeń ludzie w każdym wieku, zdrowi i chorzy, kobiety w ciąży, a zwłaszcza matki karmiące, które potrzebują wyjątkowo dużo płynów. Wody źródlane można stosować do gotowania kaszek, przecierów, zup dla dzieci, przyrządzania naparów ziołowych, a także zimnych i gorących napojów.

Woda morska

Woda morska (morza i oceany) stanowi około 96% całej dostępnej „ziemskiej” wody w formie ciekłej, a resztę stanowią wody słodkie (rzeki, jeziora, źródła, stawy). W takiej wodzie rozpuszczone jest mnóstwo związków chemicznych, a co się z tym wiąże, niemal wszystkie dostępne w skorupie ziemskiej pierwiastki. Do podstawowych (o wysokim stężeniu) składników mineralnych wody morskiej należą następujące kationy: sodowy (Na⁺), potasowy (K⁺), magnezowy (Mg²⁺) i glinowy (Al³⁺) oraz aniony: chlorkowy (Cl⁻), siarczanowy (HSO₄⁻ i SO₄²⁻) oraz węglanowe (HCO₃⁻ i CO₃²⁻). Taki skład nadaje tej wodzie charakterystyczny intensywny gorzki lub gorzko-słony smak, co jest jednym z powodów tego, że nie nadaje się ona do picia. Woda morska wykazuje odczyn lekko alkaliczny (pH = 7,5 do 8,4).

Sposobem określania zasolenia jest przeliczanie stężenia jonów w wodzie morskiej na taką zawartość wagową NaCl w 1 litrze wody, której można by przypisać podobne średnie stężenie molowe wszystkich jonów. W oceanach to stężenie jest względnie stałe, przy czym zależy ono głównie od strefy klimatycznej i wynosi około 32–40‰, a w morzach stężenie to wynosi 3 – 50‰. Przykładowo woda o zasoleniu 35‰ zamarza w temperaturze -2°C. W oceanach i morzach otwartych znajdują się takie same sole, w takim samym stosunku procentowym. Woda morska z poszczególnych zbiorników różni się między sobą jedynie stężeniem (jest to tzw. reguła Dittmara). Należy wspomnieć, że wody słodkie, poza ilością rozpuszczonych soli, różnią się od wody morskiej także składem chemicznym. W wodzie morskiej wśród anionów dominują chlorki.

Woda twarda i woda miękka – twardość wody i stopień twardości wody

Obecność składników mineralnych w wodzie powoduje jej tzw. **twardość**, przy czym rozróżnia się wodę mięką i wodę twardą.

Umownie przyjmuje się, że stopień twardości wody określa się poprzez zawartość soli wapnia (w postaci węglanu wapnia, wyrażoną w g/dm³ lub w mmol/dm³) lub równoważną ilość soli magnezu. W poniższej Tabeli 1 zestawiono stopnie twardości wody.

W wyżej wymienionych rodzajach wód składniki mineralne stanowią niewidoczne dla ludzkiego oka, bo dobrze rozpuszczone fragmenty „roztworu”, jednak w cieple stałym – nieorganicznych związkach chemicznych istnieją też dwa rodzaje wody: *krystalizacyjna* i *konstytucyjna*, stanowiące część składową złożonych związków, między innymi soli.

Tabela.1. Stopnie twardości wody wyrażone w mg węglanu wapnia i w mmol na dm³.

Rodzaj wody	Twardość		
	[mg CaCO ₃ /dm ³]	stopień	[mmol CaCO ₃ /dm ³]
bardzo twarda	> 550	> 30	> 5,5
twarda	350-550	18 – 30	3,5 – 5,5
średnio twarda	200-350	8 – 12	2 – 3,5
miękka	100-200	4 – 8	1-2
bardzo miękka	< 100	0 – 4	< 1

Uzdatnianie wody

Woda w zależności od jej końcowego przeznaczenia, aby nie stwarzała zagrożenia dla zdrowia człowieka jest poddawana uzdatnianiu, czyli różnym procesom, między innymi: oczyszczaniu mechanicznemu, biologicznemu i chemicznemu.

Uzdatnianie wody polega na poddawaniu wody surowej, która jest pobierana z dostępnego źródła naturalnego, określonym procesom mającym na celu dostosowanie jej jakości do wymagań stawianych wodzie pitnej, wodzie do zasilania kotłów parowych i do różnorodnych procesów technologicznych. Proces ma na celu uwolnienie jej od wszelkich zanieczyszczeń koloidalnych i mechanicznych.

Chlorowanie wody – proces należy do najprostszych metod dezynfekcji wody do picia oraz w basenach kąpielowych. W dużych zakładach wodociągowych stosuje się chlorowanie chlorem, natomiast w tych mniejszych używa się często chloranu(I) sodu bądź wapnia (tzw. wapna chlorowanego). Do chlorowania wody w basenach najczęściej stosowany jest chlor lub chloraminy nieorganiczne.

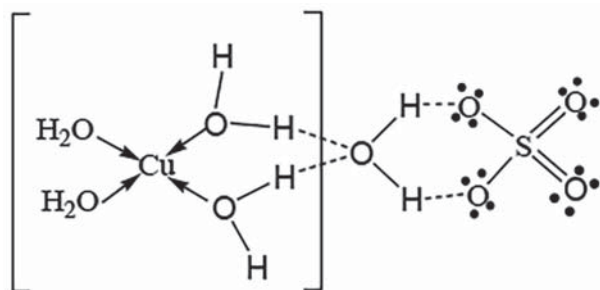
Oczyszczanie wody dotyczy głównie wody wodociągowej i ma na celu eliminację zanieczyszczeń i podniesienie jej walorów smakowych poprzez eliminację charakterystycznego zapachu chloru (stosuje się, np. złoża adsorpcyjne z dodatkiem węgla aktywnego).

Woda krystalizacyjna

Czysta woda w stanie stałym, w temperaturze poniżej 0°C, wytwarza sieć krystaliczną złożoną z własnych cząsteczek, jednak w temperaturze pokojowej może być ona elementem budowy sieci krystalicznej różnorodnych hydratów – jako woda krystalizacyjna. Znaczna część znanych nam soli, w swojej sieci krystalicznej poza określonymi budującymi je pierwiastkami zawiera od jednej do dziesięciu cząsteczek wody (w stosunku do ilości kationu lub anionu), a dla jonu litu nawet trzynaście cząsteczek wody.

Przykładami mogą być: niebieski siarczan(VI) miedzi(II) CuSO₄·5H₂O, bezbarwny siarczan(VI) sodu Na₂SO₄·10H₂O, bezbarwny węglan sodu Na₂CO₃·10H₂O, zielony siarczan(VI) żelaza(II) FeSO₄·7H₂O, biały chlorek glinu AlCl₃·6H₂O czy brązowożółty chlorek żelaza(III) FeCl₃·6H₂O. Siarczan(VI) miedzi(II), inaczej siny kamień, występuje w postaci kryształów o głębokiej ciemnoniebieskiej barwie jako CuSO₄·5H₂O, jednak gdy w wyniku ogrzewania utraci te 5 cząsteczek wody przybiera pra-

wie białą, a dokładniej – bładoniebieską barwę. Woda w hydratach może być związana z kationem soli lub z kationem i anionem. Przykładowo poniżej (rys.3). zamieszczono sposób rozmieszczenia poszczególnych atomów we fragmencie struktury kryształu pięciowodnego siarczanu(VI) miedzi(II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: cztery cząsteczki wody związane są z kationem miedzi(II), a piąta cząsteczka jest tzw. *wodą anionową*.



Rys. 3. Sposób rozmieszczenia poszczególnych atomów w $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Woda konstytucyjna

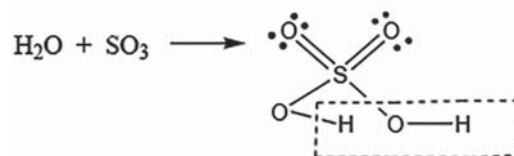
Innym sposobem związania wody z innymi pierwiastkami w postaci kwasów, wodorotlenków czy soli jest połączenie stechiometryczne, określane jako woda konstytucyjna. W tym przypadku woda nie jest związana koordynacyjnie z kationem lub anionem. Przykładem takiego połączenia mogą być wodorotlenki otrzymane w odpowiedniej reakcji tlenku zasadowego z wodą, kwasy w odpowiedniej reakcji tlenku kwasowego z wodą i sole powstałe przez odłączenie cząsteczki wody od „bardziej uwodnionej” soli. Na rys.4. przedstawiono przykłady takich sytuacji.

Rozpuszczalność związków chemicznych w wodzie

Proces rozpuszczania jakiegokolwiek substancji w wodzie lub innej cieczy możliwy jest wtedy, gdy oddziaływania pomiędzy cząsteczkami lub jonami substancji rozpuszczanej a cząsteczkami rozpuszczalnika (wody lub innej cieczy) są dostatecznie silne. Wiadomo, że substancje polarne (w tym jonowe) dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych, takich jak woda czy ciekły amoniak, a bardzo słabo lub praktycznie nie rozpuszczają się w cieczach niepolarnych, takich jak np. benzen czy czterochlorek węgla.

W trakcie procesu rozpuszczania w wodzie dipole rozpuszczalnika w określony sposób, wyznaczony w dużym stopniu przez oddziaływania elektrostatyczne, otaczają kationy i aniony substancji. Zjawisko to nosi ogólnie nazwę **solwatacji** (ang. *solvent* – rozpuszczalnik), a w przypadku wody – **hydratacji**. Pamiętać należy, że w wodnym roztworze nawet proton H^+ ulega hydratacji. Zwykle dla opisu tej sytuacji przyjmuje się zapis H_3O^+ , choć bardziej prawdopodobne jest tworzenie H_9O_4^+ .

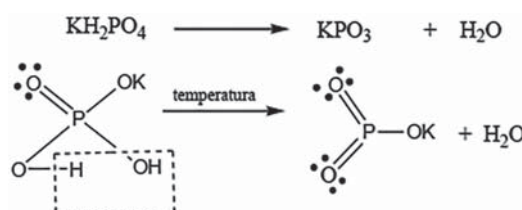
kwas



wodorotlenek



sól



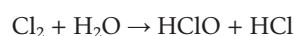
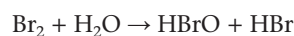
Rys. 4. Woda konstytucyjna w kwasach, wodorotlenkach i solach*

„Wody”, które nie są wodą

Jak wiadomo, w praktyce posługujemy się terminem „woda” w odniesieniu do roztworów o składzie znacząco odbiegającym od czystego rozpuszczalnika. Przykładem może być woda chlorowa lub bromowa, a także woda wapienna i gipsowa (stanowiące jednak rozcieńczone roztwory wodne odpowiednich składników, co upodabnia je do „nienaturalnych” wód mineralnych). Najbardziej dobitnymi przykładami mylącego użycia pojęcia „wody” są: nadtlenek wodoru i woda królewska.

Woda chlorowa i woda bromowa

Cząsteczkowy chlor Cl_2 (gaz) i brom Br_2 (ciecz) całkiem dobrze rozpuszczają się w wodzie. W temperaturze 25°C w 1 objętości wody rozpuszcza się 2,26 objętości chloru, tworząc bezbarwną *wodę chlorową*, natomiast w 100 częściach masowych wody rozpuszcza się 3,55 części masowych bromu z utworzeniem brunatnej *wody bromowej*. Obie „wody” są stosowane w laboratorium jako środki utleniające. Ochłodzenie tych roztworów prowadzi do otrzymania kryształów hydratów $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cząsteczkowy jod I_2 (ciało stałe) w wodzie rozpuszcza się bardzo słabo. Po rozpuszczeniu w wodzie zarówno chlor, jak i brom ulega z nią powolnej reakcji, według poniższych równań.



W kolejnym etapie kwas HXO ulega rozkładowi pod wpływem światła według równania



* struktura $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest uproszczona – substancja ta tworzy kryształ warstwowy, także KPO_3 to tylko elementarny wzór soli potasowej cyklicznych kwasów metapolifosforowych (przyp. red).

Woda wapienna

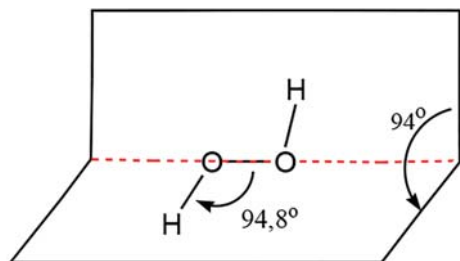
Wodorotlenek wapnia w wodzie rozpuszcza się słabo, jego rozpuszczalność w wodzie, w temperaturze 25°C, to 0,15 g na 100 g H₂O (stężenie procentowe takiego roztworu wynosi zaledwie około 0,15% i jego rozpuszczalność maleje ze wzrostem temperatury, Ca(OH)₂ znacznie lepiej rozpuszcza się w roztworach cukrów. Wodne nasycone roztwory wodorotlenku wapnia określane są jako *woda wapienna*. Wodorotlenek wapnia zmieszany z większą ilością wody tworzy hydrożel, który po zmieszaniu z piaskiem tworzy zaprawę murarską.

Woda gipsowa

Pod tym pojęciem mieści się nasycony wodny roztwór siarczanu(VI) wapnia, który w laboratorium stosowany jest do wykrywania w danej mieszaninie obecności jonów Ba²⁺ i Sr²⁺.

Woda utleniona – nadtlenek wodoru (H₂O₂)

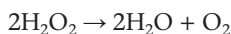
Związek ten został otrzymany po raz pierwszy przez Louisa Thénarda w 1818 roku poprzez zakwaszenie roztworu nadtlenku baru kwasem azotowym.



Rys. 5. Budowa cząsteczki nadtlenku wodoru

Czysty nadtlenek wodoru ma temperaturę krzepnięcia ok. -0,5°C, temperaturę wrzenia 150°C oraz gęstość 1,45 g/cm³. W swojej cząsteczce zawiera specyficzny układ – mostek nadtlenkowy –O–O–, a wiązanie O–H skierowane jest do niego pod kątem ok. 94°. H₂O₂ jest najmniejsza znaną cząsteczką, w której wskutek zahamowanej rotacji wewnętrznej wynikającej z odpychania się elektronów, wiązania O–H układają się jak na „okładkach rozłożonej książki”. H₂O₂ jest silnym utleniaczem, który może być także reduktorem, ponieważ atomy tlenu w tym związku występują na –I stopniu utlenienia, co daje im możliwość utlenienia do stopnia 0 lub redukcji do –II.

Cząsteczka H₂O₂ wykazuje większy od wody moment dipolowy 6,69 · 10⁻³⁰ (C·m), a także wyższą wartość względnej przenikalności elektrycznej równą 89. 3% roztwór H₂O₂ to tzw. „woda utleniona”, 30% roztwór to perhydrol. H₂O₂ w roztworze wodnym, szczególnie zanieczyszczonym, jest niezbyt trwały i ulega rozkładowi wg reakcji.

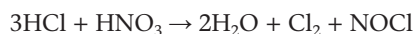


natomiast czysty nadtlenek wodoru jest stosunkowo trwały.

Woda królewska

Mieszanina stężonego kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu solnego w stosunku 3:1 wykazuje silne właściwości utleniające, których nie wykazują te kwasy osobno i nazywana jest wodą królewską ze względu na to, że rozтворя zło i platynę. Po ich zmieszaniu zachodzi reakcja chemiczna, której produktami są: zwykła woda, cząsteczkowy chlor (na początku jest to chlor atomowy o silnych

właściwościach utleniających, który z czasem łączy się w cząsteczki, dlatego uzyskana mieszanina powinna być natychmiast użyta do planowanej reakcji chemicznej) i chlorek nitrozylu.



Doświadczenia – analiza składu wód mineralnych

Do poniższych doświadczeń, aby efekt reakcji był dostatecznie widoczny, korzystnie jest wyszukać wodę wysoko mineralizowaną (z dużą zawartością HCO₃⁻), z dużą zawartością jonów Mg²⁺ i Ca²⁺ oraz F⁻. Istotne znaczenie mają próby oparte na wytrącaniu osadów, a w ich interpretacji może być pomocna poniższa tabela rozpuszczalności związków. Do probówek wprowadzamy badaną wodę mineralną w ilości ok. 2 cm³. Odczynniki strącające należy dodawać stopniowo, małymi porcjami, np. za pomocą pipety Pasteura.

Tabela rozpuszczalności (wersja skrócona)

Jon	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Pb ²⁺
SO ₄ ²⁻				↓ biały		↓ biały	↓ biały	↓ biały
CO ₃ ²⁻			↓ biały	↓ biały				
Cl ⁻					↓ biały serowaty			
F ⁻								
OH ⁻			↓ biały	↓ biały				

Doświadczenie 1.

Wykrywanie kationów w wodzie mineralnej

Odczynniki:

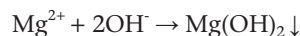
- woda mineralna
- roztwory:
 - KOH lub NaOH
 - Na₂HPO₄
 - NH_{3(aq)}
 - Na₂CO₃ lub (NH₄)₂CO₃
 - (COONH₄)₂
 - K₄[Fe(CN)₆]
 - K[Sb(OH)₆]
 - (CH₃COO)₂Mg
 - Na₃[Co(NO₂)₆]
 - HClO₄
 - H₂C₄H₄O₆
 - CH₃COONa
- H₂[PtCl₆]
- NaF

Sprzęt:

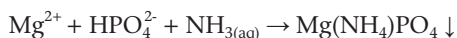
- statyw do probówek
- probówki
- szklany pręcik z drucikiem Pt
- pipety Pasteura
- szkło kobaltowe

A. Wykrywanie kationów Mg²⁺

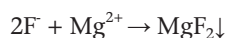
Pod wpływem wodorotlenku sodu lub potasu następuje strącenie jonów Mg²⁺ w postaci białego galaretowatego osadu wg poniższego równania:



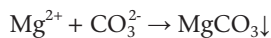
Pod wpływem wodorooortofosforanu(V) sodu z dodatkiem amoniaku powstaje biały krystaliczny osad ortofosforanu(V) magnezowo amonowego



Pod wpływem jonów F^- , np. fluorku sodu następuje strącenie białego osadu fluorku magnezu:

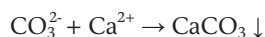


Pod wpływem węglanu sodu lub amonu następuje wytrącenie białego osadu węglanu magnezu:

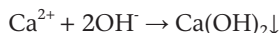


B. Wykrywanie kationów Ca^{2+}

W celu wykrycia w próbce jonów wapnia można wykonać strącenie węglanem sodu lub węglanem amonu, co spowoduje otrzymanie białego osadu węglanu wapnia.

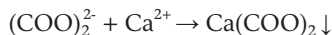


Wodorowęglan wapnia jest znacznie lepiej rozpuszczalny od węglanu wapnia, dlatego nie obserwujemy osadu węglanu wapnia na dnie butelek z wodą mineralną. W wyniku działania roztworem wodorotlenku sodu lub potasu, w obecności kationów wapniowych wytrąca się biały osad wodorotlenku wapnia, umiarkowanie rozpuszczalny w wodzie.

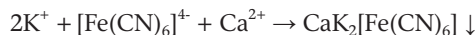


Jony wapniowe w bardziej stężonych roztworach można wykryć za pomocą kwasu siarkowego(VI), gdyż wtedy strąca się osad siarczanu(VI) wapnia (jego rozpuszczalność można zmniejszyć dodając alkoholu etylowego).

Można też przeprowadzić reakcję ze szczawianem amonu, w wyniku czego powstaje biały osad szczawianu wapnia.



Inną bardzo specyficzną reakcją jest zastosowanie żelazocyjanku potasu, który strąca żelazocyjanek wapniowo-potasowy w postaci białego osadu, co pozwala też odróżnić wapń od jonów strontu czy baru, gdyż te analogicznego osadu nie wytwarzają:

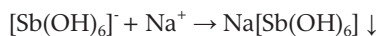


Dodatkowo można wykonać test płomieniowy – zanurzamy w roztworze osadzony w bagietce pręcik platynowy i umieszczamy go w płomieniu palnika gazowego; płomień zabarwia się na ceglastoczerwony kolor.

C. Wykrywanie kationów Na^+

Praktycznie wszystkie sole sodowe (poza nielicznymi wyjątkami) są dobrze rozpuszczalne w wodzie, toteż ich identyfikacja w mieszaninie jest znacznie utrudniona. Aby wykryć w mieszaninie kation sodowy, należy wykonać analogiczny do opisanego wyżej test płomieniowy – w tym przypadku płomień zabarwi się na żółto.

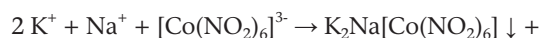
Inną metodą wykrywania jonów sodu, ale wymagającą stosunkowo dużego ich stężenia, jest przeprowadzenie reakcji z heksahydrokosoantymonianem(V) potasu, której produktem jest biały osad nieco słabiej rozpuszczalnego heksahydrokosoantymonianu(V) sodu



D. Wykrywanie kationów K^+

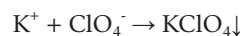
Podobnie jak sole sodowe, sole potasowe także należą do dobrze rozpuszczalnych w wodzie, ale możliwe są następujące próby strącenia:

Najczulszym odczynnikiem do wykrywania kationów potasowych jest azotynokobaltan sodowy, który w obecności jonów K^+ prowadzi do powstania żółtego osadu:



Pozostałe dwie reakcje są już nieco mniej czułe:

Dodanie kwasu chlorowego(VII) powoduje otrzymanie trudno rozpuszczalnego chloranu(VII) potasu, którego rozpuszczalność można dodatkowo zmniejszyć dodając alkoholu etylowego:



Pod wpływem kwasu winowego, w obecności octanu sodu, można otrzymać biały osad wodorowinianu potasu:



Kationy potasowe barwią płomień palnika kolor fioletowy. W przypadku, gdy w badanym roztworze równocześnie są obecne jony Na^+ , płomień należy obserwować przez niebieskofioletowe szkło (kobaltowe).

Doświadczenie 2.

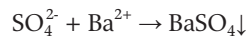
Wykrywanie anionów w wodzie mineralnej

Odczynniki: Sprzęt:

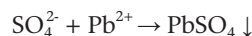
- | | |
|-----------------------------------|----------------------|
| – woda mineralna | – statyw do probówek |
| – roztwory: | |
| kwas azotowy(V) | – probówki |
| BaCl_2 | – pipety Pasteura |
| SrCl_2 | |
| CaCl_2 | |
| AgNO_3 | |
| KMnO_4 | |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | |

A. Wykrywanie anionów SO_4^{2-}

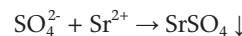
Dodanie do próbki roztworu chlorku baru powoduje wytrącenie białego krystalicznego osadu siarczanu(VI) baru:



Po dodaniu roztworu octanu ołowiu(II) powstaje biały osad siarczanu(VI) ołowiu(II):

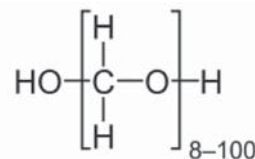


Pod wpływem wodnego roztworu chlorku strontu nastąpi wytrącenie białego galaretowatego osadu siarczanu(VI) strontu



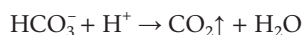
Sprostowanie

W numerze 4/2015, na s. 7 ukazał się błędny, z winy Redakcji, wzór strukturalny paraformaldehydu, który powinien mieć postać:



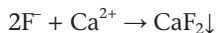
B. Wykrywanie anionów węglanowych (HCO_3^- , CO_3^{2-})

Badany roztwór zadaje się wodnym roztworem kwasu azotowego(V). W przypadku obecności tych jonów obserwuje się wydzielanie pęcherzyków gazu.

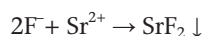


C. Wykrywanie anionów F^-

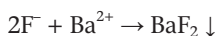
Dodanie roztworu chlorku wapnia spowoduje strącenia osadu fluorku wapnia w postaci białego galaretowatego osadu



Pod wpływem wodnego roztworu chlorku strontu nastąpi strącenie białego galaretowatego osadu fluorku strontu

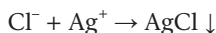


Po dodaniu chlorku baru wydzieli się osad fluorku baru

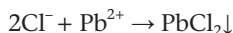


D. Wykrywanie anionów Cl^-

Do wykrycia jonów chlorkowych w mieszaninie można zastosować reakcję z azotanem(V) srebra, w wyniku której otrzymuje się biały serowaty osad chlorku srebra:



Dodanie roztworu octanu ołowiu(II) powoduje powstanie białego osadu chlorku ołowiu(II):



E. Badanie pH i składu mineralnego śniegu

To pozornie trywialne doświadczenie może dostarczyć interesujących wyników. W związku z zanieczyszczeniem

atmosfery całkiem możliwe jest wykrycie w opadach śniegu składników mineralnych, zwłaszcza anionów węglanowych i siarczanowych(VI). Ich obecność prawdopodobnie będzie powodowała zabarwienie papierka uniwersalnego (lub o zawężonym zakresie pH) na bladomalinowy (odpowiednio inny) kolor charakterystyczny dla odczynu kwasowego. Badanie wykonujemy oczywiście po stopieniu śniegu, a dalszą jego analizę – wykrywanie kationów i anionów – prowadzimy według opisanego wyżej schematu.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] J. Matricon, Woda cenniejsza niż złoto. Warszawa 2002.
- [2] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej. cz. 2. i cz. 3. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998, A. Bielański Podstawy chemii nieorganicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, wyd. 6, Warszawa 2013.
- [3] K.M. Pazdro Chemia dla licealistów. Chemia nieorganiczna, Oficyna Edukacyjna, wyd. II, Warszawa 1996.
- [4] E. Baran, A. Bogdańska-Zarembina, W. Danikiewicz, K.M. Pazdro, Chemia nieorganiczna, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne 1991.
- [5] Ziemiański Ś.: Rola równowagi wodno-mineralnej w organizmie, Agro Przemysł, nr specjalny Lato 2006.
- [6] Encyklopedia dla wszystkich – chemia. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Warszawa 2001.
- [7] W. Mizerski, Tablice chemiczne. Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003
- [8] L. Pajdowski, Chemia ogólna. Wydawnictwo Naukowe PWN, wyd. IX, Warszawa 1997.
- [9] Drobniak M., Latour T.: Wpływ wody dejonizowanej na stan zdrowotny ludności. Roczniki PZH, Warszawa, 2002, zeszyt 53, nr 2. s.187-195.
- [10] Drobniak M., Latour T.: Ocena wpływu wody dejonizowanej na poziom podstawowych elektrolitów we krwi i moczu zwierząt doświadczalnych. Roczniki PZH, Warszawa, 2005, zeszyt 56 nr 3. s. 283-289.
- [11] J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna. T. 1, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa
- [12] S. Rosołowski, Pracownia chemiczna – analiza jakościowa, WSIP. 1999.
- [13] B. Chmielewska-Bojarska, Chemia analityczna. Analiza jakościowa kationów i anionów. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2012.
- [14] T. Rożek, Między fizyką a magią, Wiedza i życie. nr 2, 2006.

I. PRENUMERATĘ NA 2016 ROK MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- Przez internet: zakładka *Prenumerata 2016* 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 w 2016 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Biologia w gimnazjum i liceum	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Kwartalnik				
Język Niemiecki	4 (2+2)	25,00	100,00	50,00

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

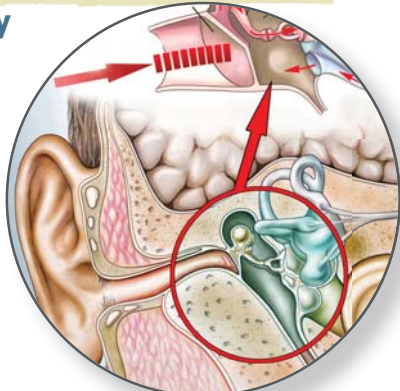
1. **RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie www.prenumerata.ruch.com.pl. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: prenumerata@ruch.com.pl lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub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

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

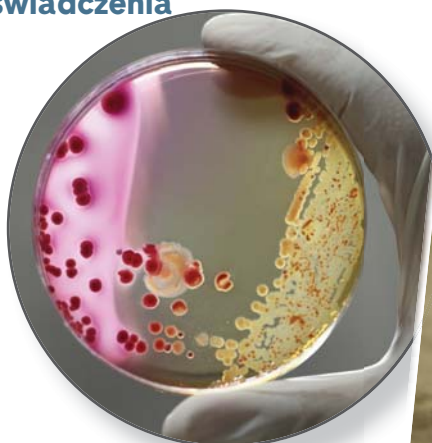
Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl www.kiosk24.pl

Nowy tytuł w prenumeracie 2016

Schematy, zadania,
testy



Eksperymenty, ćwiczenia,
doświadczenia



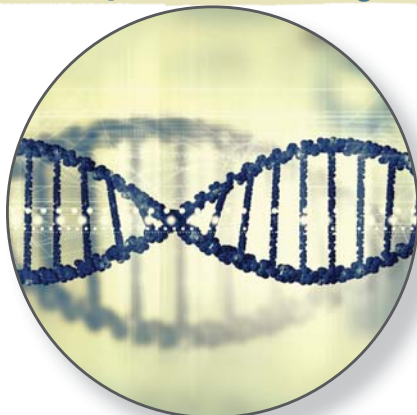
Różnorodność biologiczna,
organizmy, ewolucja



Człowiek, środowisko



Genetyka, biotechnologia



Ekologia, zdrowie



Zamów już teraz!

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

Tel. 606 201 244





Zamów już teraz! Prenumerata 2016

...i do wakacji masz spokój!

www.aspress.com.pl/prenumerata-2016/

tel. 606 201 244

e-mail: szewczyk24@gmail.com

Nowy tytuł
od stycznia 2016

