

Zadania
z olimpiady chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 2
marzec/kwiecień 2021
351 (LXV) indeks 354562
CENA 30,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)



ŚWIAT BARW
– rzecz o chromatografii

OSCYLACJE *in vitro*
Eksperymenty
z kinetyki
chemicznej

UKŁAD OKRESOWY
Co dalej
z prawem
okresowości?

**+ PRZYKŁADOWY
ARKUSZ
MATURALNY**

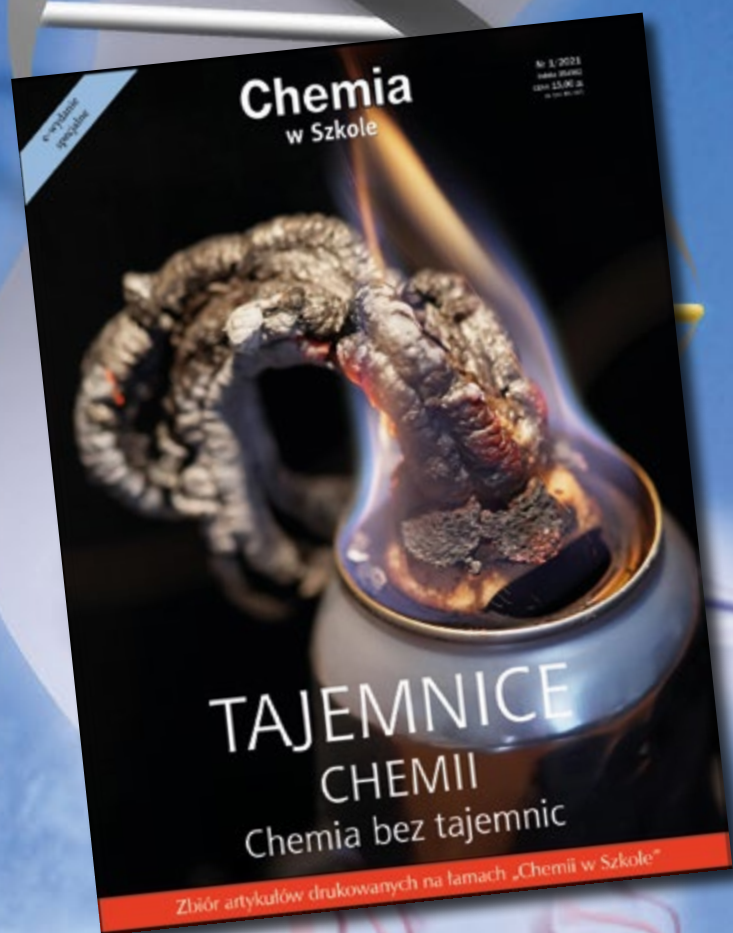
JAJKA

Budowa chemiczna i wartości odżywcze



9 1770411 863105

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole” 1/2021
WERSJA ELEKTRONICZNA – pliki PDF



**Wybór
najciekawszych
artykułów
z ostatnich lat**

Cena 15 zł
w tym 8% VAT

Szczegóły i formularz zamówienia na: ww.aspress.com.pl/specjalne/



Szanowni Państwo!

Międzynarodowy Rok Układu Okresowego Pierwiastków minął, ale genialna koncepcja prawa okresowości nadal inspiruje do rozważań, dyskusji i interpretacji, także na łamach naszego czasopisma – tym razem w postaci opracowania naszych stałych Autorów i zarazem doświadczonych nauczycieli: p. mgr Iwony Orlińskiej i p. mgr. Krzysztofa Orlińskiego, którzy w konkluzji swojego opracowania zawarli także ważne ogólne refleksje o prawach przyrody. Może nasi Czytelnicy poczują się nawet zainspirowani do wyrażenia swoich poglądów na ten temat, na naszych łamach?

Nasza rzeczywistość to jednak nie tylko dyskusje nad niezmiennymi prawami przyrody. Zbliżające się Święta Wielkanocne to także okazja, aby skomponować niniejszy numer naszego czasopisma w bardzo szczególny sposób. Nie wiem, czy istnieje „encyklopedia jajek”, ale opracowanie p. dr Joanny Kurek, która w świątecznym nastroju zestawia dla Państwa chemiczne tajemnice tych niezwykłych „symboli życia”, zasługuje na miano co najmniej prekursora takiego opracowania. Brakuje w nim być może tylko opisu jajek Fabergé, ale to przecież zupełnie inna historia... Z kolei, kiedy miną Święta, przyjdzie czas matur i z tą myślą publikujemy zestaw przykładowych zadań pióra p. dr Jadwigi Stachowicz i p. dr inż. Urszuli Głuszcz.

Staramy się, aby niemal każdy numer naszego czasopisma był barwny – dosłownie i w przenośni. Kolorowe eksperymenty zawsze stanowią atrakcję dla uczniów, pozostają w pamięci i niekiedy wpływają na ich wybór chemii w dalszym życiu. Takich kolorowych wrażeń dostarczają eksperymenty z chromatografii, które opisują w swoim artykule p. Natalia Litwicka i p. dr Justyna Piechocka. Nie mniej barwne są, jak zawsze, doświadczenia opisane w opracowaniu p. mgr. Marka Plesa, pokazujące efektowny wariant realizacji jednej z fascynujących reakcji oscylacyjnych.

Tradycyjnie zamieszczamy też zadania z kolejnego, II etapu, 67. Krajowej Olimpiady Chemicznej – z powodu pandemii w tym roku tylko teoretyczne...



Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Bakterie znają się na chemii kwantowej?
- Meteoryt starszy od Ziemi
- Polski wkład do leczenia choroby Alzheimera
- Czy niebieskie psy to zagadka chemiczna?
- Pijawki a COVID-19



6 W świątecznym klimacie – chemiczna budowa jajka

- Joanna Kurek

Jednym z produktów spożywczych znajdującym się w codziennej diecie wielu osób (wyłączając wegan) są jajka – jako główny składnik posiłku lub w postaci makaronów, ciast czy tart

12 Układ okresowy – znany czy niezany?

- Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Sformułowanie prawa okresowości i skonstruowanie opartej na nim tablicy układu okresowego pierwiastków jest niewątpliwie jednym z największych osiągnięć nauki.



Olimpiady i konkursy

20 67. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap II. Zadania teoretyczne • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

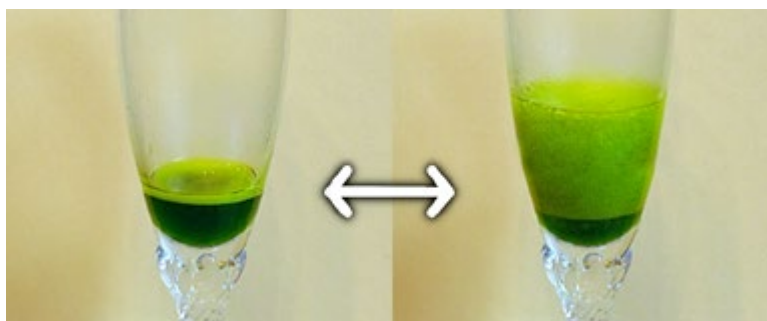
Metodyka i praktyka szkolna

32 Przykładowy arkusz maturalny

- Jadwiga Stachowicz, Urszula Głuszcz

41 Oscylacje in vitro • Marek Ples

Łaciński termin in vitro możemy przetłumaczyć jako „w szkle” i tyczy się on głównie badań przyrodniczych – oznacza procesy biologiczne przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych, poza organizmem.



44 Świat barw, czyli kilka słów o chromatografii

- Natalia Litwicka, Justyna Piechocka

Rozdzielanie mieszanin to powszechnie znany i wykorzystywany proces. Spotykamy się z nim w trakcie wykonywania codziennych czynności, jak przyrządzanie potraw czy gorących napojów. W tym celu, często nie do końca świadomie, sięgamy po techniki rozdzielania składników mieszanin określane mianem sedymentacji, dekantacji czy przesiewania mechanicznego

Bakterie znają się na chemii kwantowej?



Bakterie potrafią nas zaskakiwać swoją „inteligencją”. Od kilkunastu lat wiadomo np., że prątki Kocha, które układ odpornościowy niszczy za pomocą tlenu azotu uzyskiwanego z enzymatycznego utleniania L-argininy, potrafią doprowadzić do syntezy innego enzymu, zmieniającego drogę utleniania tego aminokwasu do innych niż NO produktów. Trudne do przebicia jest jednak najnowsze doniesienie [1] badaczy z *University of Chicago*, opublikowane w prestiżowym czasopiśmie PNAS [2], w którym wyrażone jest przekonanie, że bakterie wykorzystują chemię kwantową do ochrony przed niszczącym działaniem tlenu. Należy podkreślić, że chodzi tu o ściśle beztlenowe zielone bakterie siarkowe, które do przeżycia potrzebują energii świetlnej dzięki ich zdolności do fotosyntezy.

Odpowiedzialny za tę fotosyntezę układ jest jednak skrajnie wrażliwy na działanie tlenu, stąd bakterie muszą mieć odpowiednio ukształtowany aparat ochronny w przypadku kontaktu z tym pierwiastkiem. Jest nim fotosyntetyczne białko, które przenosi energię na dwa sposoby, w zależności od obecności lub nieobecności tlenu, wykorzystując (zna-

ne w spektroskopii, a zatem w praktycznych przejawach kwantowania energii) sprzężenia wibronowe, oznaczające oddziaływania między oscylacyjnymi i elektronowymi charakterystykami cząsteczek. Jeśli bakteria nie doznaje kontaktu z tlenem, a zatem może czuć się bezpieczna, poprzez sprzężenie wibronowe doprowadza do takiego uzgodnienia różnic poziomów energetycznych w odpowiednich cząsteczkach, aby energia płynęła bezpośrednio do wypełnionego cząsteczkami chlorofilu centrum fotosyntezy. Kiedy jednak bakterii zagraża tlen, przepływ energii kierowany jest na drogę pośrednią i ulega w końcu wygaszeniu, tak jak dłoń położona na drgającej strunie gitary działa na nią tłumiąco. Oczywiście energia ta zostaje wtedy utracona, ale bakteria przeżywa.

Z chemicznego punktu widzenia działanie takiego przełącznika oparte jest na parze reszt aminokwasu cysteiny w kompleksie fotosyntetycznym. Reagują one z tlenem z otoczenia, tracąc proton, co zakłóca sprzężenie wibronowe i energia przenosi się inną, preferowaną wtedy drogą. W istocie dochodzi więc do włączania i wyłączania sprzężenia wibronowego w odpowiedzi na skład chemiczny otoczenia bakterii. Chociaż obrazowo porównuje się to do blokowania pasma autostrady i kierowania części ruchu na drogi lokalne, opisywane zachowanie bakterii ma oczywiście ściśle kwantowochemiczne podłoże.

Odkrycie to pozwala na postawienie ważnego pytania, czy taki kwantowochemiczny mechanizm adaptacji do otoczenia jest specyficzny tylko dla zielonych bakterii siarkowych, czy też (prawdopodobnie) występuje także u innych organizmów fotosyntetycznych, stanowiąc nieodkryty jeszcze mechanizm ich fizjologii. Możliwa jest jeszcze jedna korzyść z tego odkrycia, którą powinni odczuć wszyscy wątpiący w to, czy potrafią opanować podstawy chemii kwantowej, stwierdzając teraz optymistycznie: „skoro bakteria dała sobie z tym radę, to ja tym bardziej!”.

[1] <https://phys.org/news/2021-03-bacteria-exploit-quantum-mechanics.html>

[2] Jacob S. Higgins et al, Photosynthesis tunes quantum-mechanical mixing of electronic and vibrational states to steer exciton energy transfer, *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2021). DOI: 10.1073/pnas.2018240118

Pijawki a COVID-19

W ostatnich pojawiły się doniesienia o wzroście zainteresowania w naszym kraju pijawkami, przystawianie których ma wywierać korzystny wpływ na zdrowie w przebiegu zakażenia koronawirusem i w trakcie rekonwalescencji. Nie ma w tym nic zaskakującego, biorąc pod uwagę to, iż przyczyną części zgonów z powodu COVID-19 są zaburzenia krzepności krwi, prowadzące do zatorów ważnych naczyń krwionośnych.

Pijawki wprowadzają do krwi polisacharyd heparynę i białko hiru-dynę, działające przeciwzakrzepowo, o czym doskonale wiemy i z tego powodu na różne stłuczenia czy siniaki stosujemy maści z heparyną lub - w przypadku poważniejszych wewnętrznych uszkodzeń - przyjmujemy zastrzyki z heparyny. Okazuje się jednak, jak pokazują to najnowsze międzynarodowe badania, że heparyna, w dawkach zbliżonych do tych, jakie stosuje się w zapobieganiu zakrzepom, oddziałuje z wirusami SARS-CoV-2 także w bardziej wyrafinowany sposób, a mianowicie przyłącza się do kluczowego białka S (spike) na powierzchni wirusa, oddziałującego z receptorami infekowanej komórki i w ten sposób to białko S blokuje.

Należy podkreślić, że szerokie antywirusowe działanie heparyny jest znane od dawna, a sama substancja jest dobrze poznana. Może więc jest to jeden z tych tradycyjnych leków, dzięki któremu wzrosną nasze szanse w walce z pandemią COVID-19?



[1] <https://wydarzenia.interia.pl/raporty/raport-koronawirus-chiny/aktualnosci/news-heparyna-blokuje-koronawirusa-ekscytujace-wiadomosci,nld,5019274>

[2] https://www.eurekalert.org/pub_releases/2021-01/uol-htc012821.php

[3] <https://www.newswise.com/coronavirus/heparin-targets-coronavirus-spike-protein-research-shows>

Polski wkład do leczenia choroby Alzheimera

Schorzenia neurodegeneracyjne, w tym choroba Alzheimera, określana fachowo i z przerażającą wręcz precyzją jako *przedstarczy zanik mózgu*. wciąż są nieuleczalne, można tylko farmakologicznie opóźnić ich postęp. Uważa się, że przyczyną jest uszkodzenie i śmierć komórek nerwowych z powodu gromadzenia się w nich patologicznych białek. W wyścigu po skuteczny lek należy odnotować polską propozycję, opracowaną i opatentowaną ostatnio na Wydziale Biologii Uniwersytetu Gdańskiego. Kluczową substancją jest obecny w soi flawonoid - genisteina, która ma zdolność przekraczania bariery krew-mózg i usuwania z mózgu owych szkodliwych dla neuronów białek.

Testowe badania, przeprowadzone na zwierzęcych modelach choroby (płasawicy) Huntingtona i Alzheimera, wykazały poprawę ich stanu po podaniu genisteiny, zarówno pod względem ich zachowania, jak i ilości toksycznych białek w mózgu. Naturalna kolej rzeczy to badania kliniczne, o których rozpoczęcie gdańscy badacze obecnie się starają. Trzymamy kciuki za ich sukces!



[1] <https://wydarzenia.interia.pl/polska/news-moze-pomoc-w-leczeniu-alzheimera-odkrycie-naukowcow-z-uniwier,nld,5077716>

Czy niebieskie psy to zagadka chemiczna?

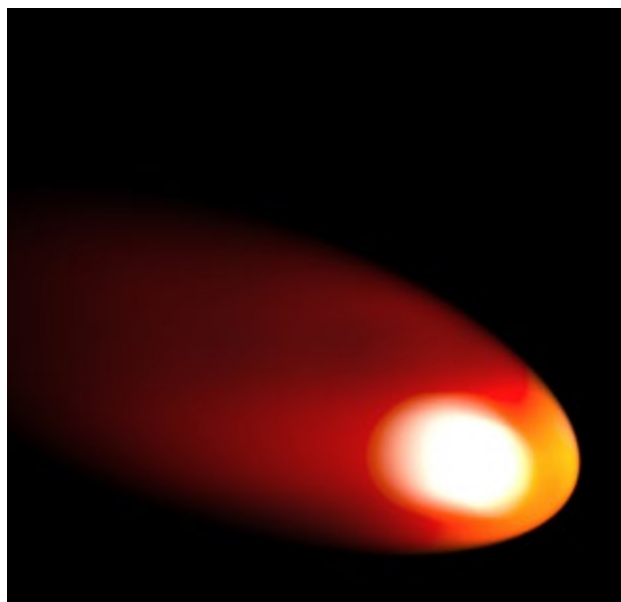
Z pewnością tak, skoro za jej rozwiązanie musieli zabrać się chemicy. Bezdomne psy o tak niezwykłej barwie sierści pojawiły się w lutym br. w Rosji, w Dzierżyńsku, na terenie obwodu niżnienowogrodzkiego, wzbudzając zrozumiałą sensację zarówno wśród mieszkańców, jak i w serwisach społecznościowych. Zagadka nie była tak prosta, jak w przypadku kwiatów, których barwę można zmienić przez modyfikację pH „płynów ustrojowych”, ale dość szybko się wyjaśniła, dzięki badaniom przeprowadzonym przez weterynarzy i chemików z ośrodka badawczego przy uniwersytecie w Niżnym Nowogrodzie.

Okazało się, że psy nabawiły się swojej nietypowej barwy, szukając swojego miejsca na ziemi na terenie dawnych, nieczynnych już zakła-

dów chemicznych w Dzierżyńsku, w których produkowano kiedyś połączenia cyjankowe i szkło akrylowe. Najwyraźniej po tej działalności pozostała... błękit pruski, stosunkowo mało toksyczny, krystaliczny heksacyjanożelazian(III) żelaza(II), znany też jako (inaczej otrzymywany, ale strukturalnie identyczny) błękit Turnbulla. Stosowany jako ciemnoniebieski pigment, zawdzięcza swą intensywną niebieską barwę tzw. elektronowym przejściom interwalencyjnym, tzn. związanym z występowaniem żelaza na różnych stopniach utleniania. Tak, niebieskie psy to zagadka chemiczna.

[1] <https://wydarzenia.interia.pl/ciekawostki/news-rosja-rozwiazano-zagadke-niebieskich-psow,nld,5059766>

Meteoryt starszy od Ziemi



W historii licznych zderzeń meteorytów z Ziemią odkrycie jednego z nich przed rokiem na Saharze może być wydarzeniem szczególnie ciekawym. Analiza tej pozaziemskej skały o masie 32 kg, nazwanej *Erg Chech 002*, sugeruje, że liczy sobie ona 4,565 mld lat, czyli jest starsza od naszej planety o ok. 20 mln lat. Skała ta była zapewne składnikiem protoplanety, utworzonej z otaczających młode Słońce gazu i pyłu.

Z chemicznego punktu widzenia ważne jest to, że taka protoplaneta, zbyt mała, aby zasłużyć sobie na miano planety, ale już dostatecznie dojrzała, aby zachodziły w niej procesy o skali geologicznej, zawierała zapewne, podobnie jak planetoidy, sporo węgla i otoczona była zastygłą później lawą, z której pochodził meteoryt.

Co prawda znanych jest ok. 3100 meteorytów pochodzących z protoplanet, ale *Erg Chech 002* jest inny, wręcz wyjątkowy – zamiast bazaltu tworzy go bowiem minerał andezyt. Badacze sądzą, że takie właśnie protoplanety z andezytową powłoką mogły potem przechodzić w „pełnowymiarowe” skaliste planety. W taki oto sposób nietypowy meteoryt pozwolił sięgnąć nieco głębiej w historię planet naszego układu, co opisano w prestiżowym czasopiśmie PNAS.

[1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-kosmos/ziemia/news-odkryto-fragment-meteorytu-starszy-od-ziemi,nld,5098047>

[2] <https://www.pnas.org/content/118/11/e2026129118>

W świątecznym klimacie – chemiczna budowa jajka



Joanna Kurek

Dobrze zbilansowana dieta powinna zawierać urozmaicone posiłki dostarczające niezbędnych składników umożliwiających organizmowi prawidłowe funkcjonowanie. Jednym z produktów spożywczych znajdującym się w codziennej diecie wielu osób (wyłączając wegan) są jajka – jako główny składnik posiłku lub w postaci makaronów, ciast czy tart. W ostatnich latach dużą uwagę zwraca się na odpowiednią jakość jaj w rozumieniu sposobu chowu kur sugerując, że jaja tych z wolnego wybiegu są najzdrowsze. Istnieje także pogląd, że kolor skorupki jajek i żółtek świadczy o ich jakości.

Jajka kurze są przez człowieka spożywane już od ponad 9000 lat. Ok. 7000 r. p.n.e. zaczęto w Chinach i w Indiach hodować drób, ponieważ pozwalało to zaoszczędzić czas dotąd poświęcany na szukanie jaj dzikich ptaków. Początkowo jaja spożywano na surowo, a od kiedy zaczęto posługiwać się ogniem, „gotowano” je, a zasadzie pieczono w rozżarzonych węglach w ogniskach. Dopiero gdy wynaleziono ówczesne odpowiedniki obecnych naczyń kuchennych, zaczęto jaja gotować w wodzie. Z upływem czasu zaczęto ich używać także jako spoiwa różnych składników żywnościowych, wypiekając chleby i ciasta. Kury hodowano też w starożytnym Egipcie, ok. 800 lat przed Chrystusem również w Grecji, a następnie spożywanie jajek stało się powszechne w całej Europie.

Jaja składają oczywiście nie tylko ptaki, ale także owoady, ryby, płazy, gady oraz nieliczne ssaki (stekowce – kolczatka australijska i dziobak). Spośród ptaków najmniejsze jajka o długości około 6 mm składają koliberki hawańskie (najmniejsze ptaki na kuli ziemskiej). Do największych ptasich jaj mierzących około 16 cm długości należą natomiast te składane przez strusie. Jaja rybie popularnie określane są jako *ikra*. Wśród ryb największe jaja o dłu-

gości około 23 cm mają jajożyworodne żarłaczki śledziowe. Wśród wymarłych już gadów jakimi były dinozaury, największe jajka składały duże czworonożne roślinożerne (około 10-tonowe) hipselozauury, których jaja miały około 30 cm długości.

Symboliczne znaczenie jaj

Poza ich spożywczym znaczeniem, jajka są obecne w symbolice i obrzędach różnych kultur, nie tylko w kulturze chrześcijańskiej i traktowane są jako symbol odradzającego się życia, płodności i przyszłości. Według różnych przekazów ludzie wymieniali się jajkami, dzielili się nimi, a nawet wróżono z nich. Bywało także, że były używane do smarowania motyk w celu zapewnienia urodzaju.

O ile jajko samo w sobie jest symbolem życia, to szczególne znaczenie w naszej tradycji mają jaja kurze jako nierozzerwalnie powiązane ze Świętami Wielkanocnymi. Zwyczaj malowania jajek, ugotowanych wcześniej na twardo, jest jednym z ich tradycyjnych elementów. Jednak jest on znacznie starszy niż tradycja obchodzenia świąt Wielkanocnych związanych z rozwojem chrześcijaństwa. Wielkanoc była bowiem początkowo zwyczajem pogańskim – czasem świętowania wiosennej równonocy. Dopiero od czasu, gdy stała się świętem chrześcijańskim, rozbijanie twardej skorupki ma symbolizować odpychanie głazu z kamiennego grobu Jezusa Chrystusa.

Jak powstaje jajo?

Ptasie jaja są dużymi komórkami rozrodczymi, które zawierają wszystkie niezbędne do rozwoju zarodka składniki odżywcze, zbudowanymi zasadniczo w ten sam sposób: osłania je skorupka z licznymi porami ułatwiającymi wymianę gazową zarodkowi/przyszłemu pisklęciu, po czym następuje podwójna blaszka błony pergaminowej (ze-

wewnętrzna i wewnętrzna), chalaza, białko, błona żółtkowa, tarczka zarodkowa, kutikula i komora powietrzna.

Przyszłe żółtko powstaje w jajnikach kury w procesie oogenezy. Dojrzała komórka ma wielkość przyszłego żółtka i z jajnika przemieszcza się do jajowodu, w którym dochodzi do ewentualnego zapłodnienia. Bywa, że z jajnika wydostają się dwie komórki, wówczas powstaje jajo z dwoma żółtkami. Zjawisko to dotyczy najczęściej młodych kur z jeszcze nieodpowiednio wykształconym układem hormonalnym.

Tak zwana kula jajowa przemieszczając się przez jajowód zostaje otoczona dwoma warstwami białka (gęstą i rzadką). Białko gęste ma wykształcone białkowe sznureczki – chalazy, które utrzymują żółtko wewnątrz. W części macicznej następuje otoczenie jaja pergaminową błoną składającą się ze ściśle przylegających blaszek, które jedynie w zaokrąglonej części jajka tworzą komorę powietrzną. Następnie w macicy, dzięki obecności różnych gruczołów, jajo otaczane jest wapienną skorupką, która następnie ulega zabarwieniu.

W kolejnym etapie jajko, skierowane spiczastym biegunem, przemieszcza się do ujścia układu rozrodczego. Dzięki porowatości skorupki, szczególnie nad komorą powietrzną, pisklą może oddychać. Co ciekawe, pisklęta najczęściej wykluwają się z jaj niemal jednocześnie, gdyż około dwóch dni przed wykluciem synchronizują ten moment między sobą za pomocą głosu.

Ponadto, uwzględniając też inne zwierzęta, jaja dzieli się ze względu na zawartość żółtka na: polilecycytalne – bogate w żółtko (np. u ptaków), mezolecycytalne – o średniej jego zawartości, np. u płazów oraz oligolecycytalne – ubogie w żółtko, np. u ssaków.

Wiele czynników ma wpływ na to jakie zabarwienie ma skorupka jaj, ich wielkość, zabarwienie żółtka oraz wartości odżywcze i wymienić można choćby paszę, którą karmione są kury, warunki ich bytowania (wolny wybieg, ściółka czy klatki), pora roku, a także wiek i gatunek kury.

Jaja kurze jako ważny element diety

W Polsce do użytku kulinarnego najczęściej stosuje się jajka kurze, choć popularne są też strusie, przepiórcze, kacze, gęsie i indyjskie. Przez wiele lat jaja niestety cieszyły się złą sławą za sprawą zawartego w nich cholesterolu. Zwłaszcza w latach siedemdziesiątych XX wieku dietetycy zdecydowanie odradzali ich spożywanie, gdyż zgodnie z ówczesnym stanem wiedzy uważano, że jaja są odpowiedzialne między innymi za podwyższony poziom cholesterolu we krwi i w konsekwencji za miażdżycę naczyń krwionośnych. Wprawdzie jaja, a dokładniej – żółtka zawierają znaczne ilości cholesterolu, ale mają także mnóstwo witamin, korzystne dla zdrowia niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe i lecytyny oraz cenne składniki mineralne.

Dziś uważa się, że wszystkie wymienione składniki jaj wspierają utrzymanie właściwego poziomu dobrego cholesterolu (HDL), obniżając jednocześnie poziom złego cholesterolu (LDL). W przeciwieństwie do jaj, wątróbka, kiełbasy, żółte sery czy sery pleśniowe nie stanowią już tak bogatego rezerwuaru substancji odżywczych, a ponadto zawierają

znaczne ilości nasyconych kwasów tłuszczowych, które w organizmie są przekształcane w szkodliwy cholesterol.

Obecnie już wiadomo, że miażdżycy nie jest bezpośrednio związana ze spożyciem jaj kurzych, a z nadmiernym spożywaniem produktów bogatych w nasycone kwasy tłuszczowe. W konsekwencji współcześnie jaja uważane są za jeden ze zdrowszych pokarmów białkowych, choć oczywiście można spotkać się z przeciwnym poglądem.

Światowa organizacja Zdrowia (WHO) zaleca spożywanie do 10 jajek tygodniowo, oczywiście wliczając w to produkty zawierające użyte do ich wytworzenia jaja, np. makarony czy ciasta. Obecnie istnieje także możliwość zakupu jaj w wersji *light*, czyli odznaczających się obniżoną zawartością tłuszczu. Efekt taki osiąga się podając kurom paszę beztłuszczową z dodatkiem witamin i glonów.

Obecnie jajka przeznaczone do sprzedaży detalicznej w celach konsumpcyjnych klasyfikuje się według ich wielkości oraz warunków chowu kur. Wielkość jaj kształtuje się następująco: S – do 53 g, M – 53-63 g oraz L – 63-73 g. Kod systemu hodowli wskazuje sposób, w jakim chowane są kury: 0 – jajka pochodzą z produkcji ekologicznej, 1 – jajka z chowu na wolnym wybiegu, 2 – jajka z chowu ściółkowego i 3 – jajka z chowu klatkowego.

Do obrotu detalicznego przeznaczone są jajka klasy A. Jajka na skorupce mają stempel zawierający informację dotyczącą chowu, kodu państwa (dla Polski PL) i zakładu (fermy), w którym zostały wyhodowane. Samo już oznaczenie zakładu składa się z: kodu województwa, kodu powiatu, kodu zakresu działalności zakładu, kodu firmy w danym powiecie (Rysunek 1).

Trudno jednak rozstrzygnąć, które jajka są „najzdrowsze” pod względem warunków hodowania kur. Często wskazuje się, że jajka kur z tak zwanego wolnego wybiegu są tymi „lepszymi” od tych z chowu klatkowego, a także te z ciemniejszymi skorupkami są bardziej wartościowe niż te z białymi, które są dostępne w marketach. Kury hodowane na wolnych wybiegach wprawdzie mają dużą swobodę, ale zjadają niemal wszystko, co napotkają po drodze. Natomiast kury na fermach przemysłowych otrzymują standaryzowaną paszę o odpowiedniej zawartości substancji odżywczych, co automatycznie przekłada się na optymalny skład chemiczny i wartości odżywcze przyszłych jajek.

Skład chemiczny jaj

Z chemicznego punktu widzenia skorupki jaj są zbudowane głównie z węglanu wapnia CaCO_3 , choć zawarte są



Rysunek 1. Opakowania jaj wraz z oznaczeniami

w nich także związki fosforu (0,7%) oraz magnezu (0,9%). Charakterystyczne zabarwienie skorupki jest związane z obecnością w niej brązowego barwnika – *protoporfiryny IX*. Wnętrze jaj – białko i żółtko – stanowi wieloskładnikową mieszaninę cennych substancji odżywczych, takich jak: białka, tłuszcze, węglowodany, witaminy oraz składniki mineralne, co pokazuje Tabela 1.

Białko jaj, przezroczyste, gęste i lepki płyn, zajmujący ok. 12,5% części jadalnej jaj kurzego, stanowi warstwę ochronną dla żółtka. Jest ono wytwarzane w przedniej części jajowodu kur, zarówno wokół zapłodnionych jak i niezapłodnionych żółtek. Z chemicznego punktu widzenia białko jaj kurzych w 85% składa się z wody, a resztę stanowi koloidalna mieszanina różnorodnych białek: globuliny, mukoproteiny i albuminy – o właściwościach prozdrowotnych, a nawet wręcz leczniczych. Białka te określane są jako wzorcowe, gdyż zawierają w swoim składzie wszystkie egzogenne, niezbędne dla organizmu człowieka aminokwasy w odpowiedniej proporcji (Tabela 2). Białko jaja zawiera także składniki bioaktywne o właściwościach antibakteryjnych, takie jak: *lizozym*, *konalbuminy*, *awidynę* oraz inhibitory różnych enzymów. W białku nie występują natomiast witaminy rozpuszczalne w tłuszczach (A, D, E i K) ani błonnik pokarmowy.

Żółtko z biologicznego punktu widzenia jest substancją zapasową – zabezpieczeniem rozwijającego się zarodka w substancje odżywcze i materiał budulcowy. Zawartość białek w jajku kurzym w żółtku jest większa niż w białku jaja. Żółtka jaj dobrze rozpuszczają się w rozcieńczonych

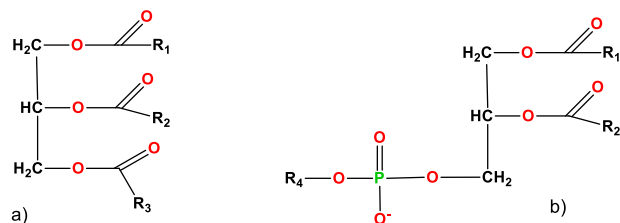
Tabela 1. Skład chemiczny treści jaj różnych gatunków ptaków użytkowych

Składnik [%]	Rodzaj drobiu				
	kura	kaczka	gęś	przepiórka	struś
Woda	74,0	69,7	70,6	72,0	79,1
Białka	13,0	13,7	14,0	11,6	11,9
Lipidy	11,0	14,4	13,0	14,0	8,2
Sacharydy	1,0	1,2	1,2	bd	bd
Substancje mineralne	1,0	1,0	1,2	1,0	1,4

Tabela 2. Wykaz egzogennych aminokwasów w treści poszczególnych jaj drobiu [w g/100g białka]

aminokwas	kura	kaczka	przepiórka	struś	Wzorce FAO / WHO z 2007
Izoleucyna	5,88	4,10	7,39	3,79	3,0
Leucyna	8,52	7,60	9,50	7,50	5,3
Lizyna	6,28	6,30	5,81	5,34	4,5
Metionina +cysteina	5,96	6,60	8,69	bd	1,6
Fenylalanina +tyrozyna	9,57	8,70	7,60	6,40	3,8
Treonina	4,72	5,30	6,95	5,70	2,3
Tryptofan	0,65	bd	bd	bd	0,6
Walina	6,92	5,40	6,58	4,50	3,9

bd – brak danych



R_1, R_2, R_3 = reszty wyższych kwasów tłuszczowych nasyconych i/lub nienasyconych

R_4 : $(CH_3)_3N^+-CH_2-CH_2-$ cholina fosfatydylocholina (lecytyna)
 $H_3N^+-CH(COO^-)-CH_2-$ seryna fosfatydyloseryna
 $H_2N^+-CH_2-CH_2-$ etanoloamina fosfatydyloetanoloamina (cefalina)

Rysunek 2. Wzory lipidów występujących w jajkach: a) tłuszcze proste, b) fosfolipidy wraz z lecytiną

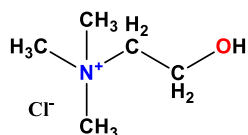
roztworach soli. Lipidami budującymi tłuszcze w żółtku są głównie glicerydy kwasu palmitynowego i oleinowego oraz kwasy tłuszczowe jednonienasycone i wielonienasycone (NNKT), a także fosfolipidy, których składową są lecytyny (Rysunek 2). Spośród kwasów tłuszczowych nasyconych obecne są: mirystynowy, palmitynowy i stearynowy. Kwasy nienasycone to głównie: oleinowy, linolowy, α -linolenowy i arachidonowy. Ogólnie kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone w jajku kurzym występują w proporcji 2:1. W żółtku zlokalizowane są witaminy dobrze rozpuszczalne w tłuszczach, czyli A, D, E i K.

Naturalne barwniki wywołujące charakterystyczne żółte zabarwienie **żółtka** to dwa ksantofile: *luteina* i *zeaksantyna* (są one ważnymi przeciwutleniaczami istotnymi dla prawidłowego działania narządu wzroku). Kolor żółtek jaj kur karmionych naturalnie i przebywających na wolnym wybiegu jest intensywniejszy latem, a zimą najczęściej są one raczej bladożółte. Związane jest to z tym, że zimą kury nie mają dostępu do skubania zielonej trawy. Zielony barwnik roślin *chlorofil* ulega w ich organizmach rozpado- wi do żółtych *ksantofili*.

Na kolor ma też wpływ potencjalny dodatek do pasz barwników naturalnych lub sztucznych mający na celu poprawę wybarwienia żółtek. Jako naturalny dodatek barwiący żółtka jaj stosuje się między innymi wyciąg z kwiatów nagietka oraz czerwonej papryki, a także ziarna kukurydzy zawierające zeaksantynę. Można sądzić, że niektórzy producenci stosują w tym celu na fermach także sztuczne barwniki.

Lecytyny jest to grupa związków, choć potocznie używa się nazwy lecytyna. Analizując budowę cząsteczki tego fosfolipidu zauważyć można, że o ile jego cechą charakterystyczną jest niezmienność podstawnika R_4 , to istnieje wiele możliwości dla podstawników R_1 i R_2 . W żółtku jaj lecytyn jest trzykrotnie więcej niż w porównywalnej masie ziaren soi, choć to z tego drugiego surowca są one pozyskiwane dla celów spożywczych. Lecytyny wspomagają prawidłowe funkcjonowanie układu nerwowego, są składnikiem występującym w mózgu jako składowa osłonek mielinowych tkanki nerwowej. Ponadto biorą udział w metabolizmie cholesterolu.

Lecytyny, w cząsteczkach których znajdują się reszty kwasów nienasyconych, w układzie pokarmowym, pod wpływem enzymu fosfolipazy A, ulegają odłączeniu i tak powstałe lizolecytyny wykazują znakomite właściwości emulgujące, które są pomocne w trawieniu substancji



Rysunek 3. Wzór strukturalny choliny w postaci chlorku

tłuszczowych. Lecytyny są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym jako emulgatory.

Cholina, określana jako witamina B₄, jest składową lecytyn, pełniącą bardzo ważne funkcje w organizmie, a jajka są jednym z najlepszych jej źródeł (Rysunek 3). Chemicznie jest czwartorzędowym kationem 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym występującym często w połączeniu z jonami chlorkowymi. Związek ten na korzystny wpływ na metabolizm wątroby, poprawia pamięć długotrwałą oraz funkcje poznawcze. Zalecana dawka dzienna to do 4 g, przy czym jedno kurze jajko średniej wielkości dostarcza choliny w postaci fosfatydylocholiny (czyli lecytyny) w ilości około 280 mg. Związek ten jest szczególnie zalecany kobietom w ciąży, gdyż zmniejsza ryzyko rozwoju wad wrodzonych cewy nerwowej.

Cholesterol w jednym średnim kurzym jajku występuje w ilości około 200 mg. Zmiana tradycyjnych metod chowu kur i odpowiedni dobór pasz może spowodować obniżenie tej ilości o nawet 30%. Cholesterol występuje powszechnie w organizmach zwierzęcych pełniąc rozliczne funkcje. Wymienić należy choćby jego istotną rolę w regulowaniu przesyłania impulsów nerwowych. Znajduje się przede wszystkim w mózgu, rdzeniu kręgowym oraz nerwach. W organizmie dorosłego człowieka zawarte jest około 250 mg tego związku. Warto pamiętać, że cholesterol jest syntetyzowany w wątrobie, więc organizm samodzielnie reguluje jego prawidłowy poziom. Bywa, że przy nieprawidłowej diecie lub zaburzeniach prawidłowego metabolizmu dochodzi do odkładania się złogów cholesterolowych w postaci blaszek w świetle tętnic (arterioskleroza) lub w drogach żółciowych (kamica żółciowa).

W przeciwieństwie do białka jaja kurzego, w żółtkach obecne są *witamina* dobrze rozpuszczalne w tłuszczach: A, D, E, K oraz małe ilości witamin z grupy B (przede wszystkim ryboflawiny B₂, a także tiamina B₁, B₃, B₅, cholina B₄, B₆, B₉ i cyjanokobalamina B₁₂). W jajkach nie występuje witamina C. Na zawartość witamin, która jest zmienna, ma wpływ wiele czynników, jak choćby skład paszy kur i pora roku.

Żółtko zawiera także znacznie więcej niż białko jaja *składników mineralnych*, głównie takich jak: żelazo i fosfor, a w mniejszych ilościach obecne są związki potasu, magnezu, sodu, wapnia, miedzi, manganu, cynku, selenu, kobaltu i jodu.

Jajo jaju nierówne

Ze względu na to, że każdy rodzaj dostępnych obecnie jaj spożywczych przeznaczonych do celów kulinarnych ma odmienne ilości poszczególnych składników odżywczych: tłuszczy, lipidów, białek, węglowodanów, witamin, mikroelementów i makroelementów, ich szczegółowe zestawienie podano poniżej: A. Jajka kurze (Rysunek 4.), B. Jajka przepiórcze, C. Jajka strusie, D. Jajka kacze i E. Jajka gęsie.



Rysunek 4. Jajka kurze o różnym zabarwieniu skorupki

Tabela 3. Skład (uśredniony) substancji odżywczych w jajku kurzym (średnia masa 56 g)

Składniki odżywcze	Całe jajko	Białko jaj	Żółtko jaj
Kaloryczność [kcal]	89	25	196
Tłuszcze ogółem [g]	4,5	0	4,5
Tłuszcze nasycone [g]	1,7	0	1,7
Tłuszcze nienasycone [g]	2,9	0	2,9
jednonienasycone	1,9	0	1,9
wielonienasycone	1,0	0	1,0
tłuszcze <i>trans</i>	0,02	0	0,2
Węglowodany [g]	2,11	1,5	0,61
Cukry proste [g]	0,4	0,3	0,1
Białko [g]	6,5	4	2,5
Cholesterol [mg]	208	0	208
Cholina [mg]	280	0	280
Węglowodany [g]	0,5	0	0,5
Witamina A [IU][μg]	302 /187	0	302
Witamina D [IU]	41	0	41
Witamina E [mg]	0,73	0	0,6
Witamina B ₁ [mg]	0,2	0,17	0,03
Witamina B ₂ [mg]	1,4	1,396	0,004
Witamina B ₆ [mg]	0,1	0,04	0,06
Witamina B ₁₂ [μg]	1,1	0,8	0,3
Witamina K [μg]	0,2	0	0,2
Kwas foliowy [μg]	26	0	26
Wapń [mg]	47	39,3	7,7
Magnez [mg]	12	7	0,3
Żelazo [mg]	2,2	2,04	0,16
Siarka [mg]	67		
Fosfor [mg]	204	5	199
Potas [mg]	77	71,5	6,5
Jod [μg]	28		
Cynk [mg]	0,7	0,56	0,14
Selen [μg]	15		
Sód [mg]	80	77,1	2,9

A. Jajka kurze

Jajo kurze waży średnio 56,5 g, z czego 0,5 g to skorupka i błony, 6 g stanowi żółtko i 50 g białko. Zawartość substancji odżywczych w jajku kurzym, z uwzględnieniem na podział w białku i żółtku, prezentuje Tabela 3. Cztery jajka kurze stanowią dzienne zapotrzebowanie na białko u dorosłego człowieka.

B. Jajka przepiórcze

Łatwo obecnie dostępne jaja przepiórcze, o charakterystycznych szarych plamkach na skorupkach, w porównaniu z kurzymi mają znacznie większe żółtko w stosunku do

Tabela 4. Skład (uśredniony) substancji odżywczych w jajku przepiórczym (średnia masa 9 g), zawartych praktycznie wyłącznie w żółtkach

Składniki odżywcze	Jajo przepiórcze
Kaloryczność [kcal]	14
Tłuszcze ogółem [g]	1
Tłuszcze nasycone [g]	0,3
Tłuszcze nienasycone [g]	
jednonienasycone	0,4
wielonienasycone	0,1
Białko [g]	1,2
Cholesterol [mg]	76
Cholina [mg]	24,8
Węglowodany [g]	0,4
Witamina A [IU]	27
Witamina D [IU]	6,1
Witamina B ₁ [mg]	0,1
Witamina B ₂ [mg]	0,8
Witamina B ₆ [mg]	0,01
Witamina B ₁₂ [μg]	0,29
Wapń [mg]	5,3
Żelazo [mg]	3,42
Fosfor [mg]	20,9
Magnez [mg]	1,04
Cynk [mg]	0,16
Sód [mg]	15
Potas [mg]	14
Miedź [mg]	0,01

Tabela 5. Skład (uśredniony) substancji odżywczych w jajku strusim (średnia masa 1400 g, składniki zawarte praktycznie tylko w żółtku)

Składniki odżywcze	Jajo strusie
Kaloryczność [kcal]	2002
Tłuszcze ogółem [g]	462
Tłuszcze nasycone [g]	201,8
mirystynowy	8,78
palmitynowy	164,9
stearynowy	28,2
Tłuszcze nienasycone [g]	260,6
jednonienasycone	178,8
palmitooleinowy	37,4
oleinowy	141,4
wielonienasycone	81,8
linolowy	51,3
linolenowy	11,1
<i>trans</i>	0,5
Białko [g]	176
Cholesterol [mg]	5208
Węglowodany [g]	10
Sód [mg]	1988
Witamina A [μg]	2520
Potas [mg]	1932
Wapń [mg]	616
Żelazo [mg]	25,2

białka i zawierają nieco więcej kwasów tłuszczowych, są więc także nieco bardziej kaloryczne. W skład wyższych kwasów tłuszczowych w jajku przepiórczym wchodzi: palmitynowy, stearynowy, arachidonowy, kwasy jednonienasycone: oleinowy (Ω-9) i palmitooleinowy (Ω-7), wielonienasycone: linolowy (LA), linolenowy (ALA) dokozaheksaenowy (DHA) oraz pinolenowy. Ponadto zawierają one dwa razy więcej niż jaja kurze cholesterolu, żelaza, miedzi i cynku oraz ryboflawiny i witaminy B₁₂. Zalecana dzienna ilość jaj dla dorosłego to 6-8 sztuk. Gotuje się je na miękko 1 minutę, a na twardo przez 3 minuty.

C. Jaja strusie

Popularne, ale niezbyt łatwo dostępne, nie są tak dobrze poznane pod kątem ich składu chemicznego, jak jaja kurze. Jajka strusie są podstawowym produktem spożywczym mieszkańców Afryki, gdzie ptaki te występują naturalnie. Strusie niosą jaja tylko przez część roku, od marca do sierpnia. Jedno jajo strusie jest odpowiednikiem około 30 jajek kurzych, gdyż może ono ważyć około 1,5 kg, z czego około 300 g przypada na żółtko, 1 kg stanowi białko, a reszta to skorupka o grubości 2 – 3 mm, o masie (śred-

Tabela 6. Skład (uśredniony) substancji odżywczych w jajku kaczym (średnia masa 70 g) oraz gęsim (średnia masa 144 g), składniki zawarte praktycznie wyłącznie w żółtku

Składniki odżywcze	Jajo kacze	Jajo gęsie
Kaloryczność [kcal]	130	266
Tłuszcze ogółem [g]	9,6	19
Tłuszcze nasycone [g]	5,8	5,2
mirystynowy	0,07	0,7
palmitynowy	4,7	4,1
stearynowy	1,4	1,0
Tłuszcze nienasycone [g]	7,0	
jednonienasycone	10,3	8,3
palmitooleinowy	0,7	
oleinowy	9,5	7,7
wielonienasycone	1,9	2,4
linolowy	0,9	0,97
linolenowy	0,2	
α-linolenowy	0,07	0,79
arachidonowy	0,21	
Białko [g]	9,1	20
Cholesterol [mg]	619	1227
Węglowodany [g]	1,30	2,06
Cukry proste [g]	0,93	1,35
Witamina A [μg]	192	185
Witamina D [μg]	1,7	
Witamina E [mg]	0,0	1,31
Witamina B ₁ [mg]	0,11	0,1
Witamina B ₂ [mg]	0,38	0,4
Witamina B ₆ [mg]	0,18	0,2
Witamina B ₁₂ [μg]	3,7	5,1
Wapń [mg]	44,8	64,0
Żelazo [mg]	2,7	3,64
Fosfor [mg]	154	208,0
Magnez [mg]	12	
Cynk [mg]	0,98	1,33
Sód [mg]	102	149
Potas [mg]	155	210

nio) ok. 270 g. W jajach strusich skład wyższych kwasów tłuszczowych jest następujący: palmitynowy 40-46 mg/g, stearynowy 19,2-21,2 mg/g, oleinowy 122-136 mg/g, lino-
lowy 17-19,6 mg/g, czyli wyższych kwasów tłuszczowych nienasyconych jest znacznie więcej niż wyższych kwasów tłuszczowych nasyconych. Jajka strusie należy gotować na twardo przez dwie godziny.

D. Jaja kaczce

Jajka kaczce nie są zbyt popularne, a przy tym dość trudnodostępne. Zawierają one kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone w proporcji 1:2, czyli jest to odpowiednio 32,2 g do 67,8 g na 100 g żółtka jaja kaczego.

E. Jaja gęsie

Jaja gęsie, na ogół trudnodostępne, mają nieco odmienny smak od jaj kurzych i biały kolor. Stanowią dobry zamiennik kurzych jaj w zastosowaniu do pieczenia ciast.

Na koniec – jajka mogą uczulać

Po przedstawionej wyżej prezentacji, wskazującej korzyści płynące ze spożywania jaj, należy przypomnieć, że są one także alergenem pokarmowym, który może wywołać nawet wstrząs anafilaktyczny u osób na nie wrażliwych. Za potencjalne wystąpienie takiego stanu odpowiedzialne są głównie dwa najbardziej alergenne białka: owoalbumina i owomukoid zawarte w białku jaj. W żółtku też znajdują się alergenne białka, jednak o nieco innej budowie, co zmniejsza ryzyko wystąpienia reakcji alergicznej.

Podsumowanie

Jajka są cennym źródłem niezbędnych dla organizmu człowieka aminokwasów, zawierają ponadto korzystne dla zdrowia fosfolipidy wraz z lecytynami oraz niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT), przez co umożliwiają łatwą przyswajalność towarzyszących im witamin A, D, E i K, zawartych w żółtkach jaj. Białka natomiast dostarczają dobrze rozpuszczalnych w wodzie witamin z grupy B oraz makroelementów: Ca, Mg, Na, K, P i mikroelementów: Zn, Fe, I, Cu.

Zadania

Zadanie 1

Opierając się na danych zawartych w poszczególnych Tabelach 1–5, oblicz: a) które z jaj zawiera najwięcej cholesterolu w przeliczeniu na 100 g oraz b) które z jaj zawiera najwięcej żelaza.

Zadanie 2

Ile jaj kurzych, a ile gęsich należy użyć, aby otrzymana z nich jajecznicza zawierała 100 g białka?

Odpowiedź: Należy użyć 15 jaj kurzych lub 5 jaj gęsich.

Zadanie 3

Fosfatydylocholina jest jednym z fosfolipidów zawartych w jajkach (Rysunek 1). Narysuj wzór tego związku dla R_1 – reszty kwasu palmitynowego, R_2 – reszty kwasu oleinowego. Wyznacz także jego wzór sumaryczny i na tej podstawie oblicz skład pierwiastkowy (w %_{mas}).

Odpowiedź: $C_{42}H_{82}NO_8P$, $M = 759$ g/mol, $C\% = 66,4$, $P\% = 4,08$, $O\% = 16,88$, $H\% = 10,80$, $N\% = 1,84$.

Zadanie 4

Narysuj wzory dwóch lecytyn, jeśli:

- R_1 = reszta kwasu stearynowego, R_2 = reszta kwasu oleinowego,
- R_1 = reszta kwasu palmitynowego, R_2 = reszta kwasu linolowego.

Zadanie 5

Podaj wzór sumaryczny oraz zawartość (w %_{mas}) poszczególnych pierwiastków dla dwóch lecytyn z zadania 4. Wyniki zaokrąglaj do drugiego miejsca po przecinku.

Odpowiedź:

- $C_{44}H_{86}NO_8P$, $M = 787$ g/mol, $\%C = 67,09$, $\%O = 16,26$, $\%P = 3,94$, $\%H = 10,93$, $\%N = 1,79$
- $C_{42}H_{80}NO_8P$, $M = 757$ g/mol, $\%C = 66,58$, $\%O = 16,91$, $\%P = 4,09$, $\%H = 10,57$, $\%N = 1,85$.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- <https://www.nutritionix.com/food/goose-egg>
- www.zolteznatury.pl/suflidowo
- Carr, K.E. History of eggs – Where did eggs come from? Quatr.us Study Guides, June 22, 2017. Web. February 23, 2021.
- L. Olver, When and why did humans begin consuming eggs? Food Timeline Library, <http://www.foodtimeline.org/foodeggs.html>
- J. Gawęcki i L. Hryniewiecki (red.): Żywnienie człowieka, Podstawy nauki o żywieniu. Tom 1. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- <https://ncez.pl/> (Narodowe Centrum Edukacji Żywnieniowej)
- USDA National Nutrient Database for Standard Reference, <https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/112?fgcd=&manu=&lfacet=&format=&count=&max=50&offset=&sort=defaut&order=asc&qlookup=eggs&ds=&qt=&qp=&qa=&qn=&q=&ing=>
- J. Dvorska, P. Surai, B. K. Speake, N.H.C. Sparks, Effect of the mycotoxin aurofusarin on the antioxidant composition and fatty acid profile of quail eggs. British Poultry Science, 2002, 42(5):643-649.
- <https://www.zywnosc.com.pl/kurcze-przepiorcze-a-moze-strusie/>
- C. Di Meo, G. Stanco, M.I. Cutrignelli, S. Castaldo, A. Nizza, Physical and chemical quality of ostrich eggs during the laying season, British Poultry Science, 2003, 44, 3, 386-390.
- B. Bałasińska, M. Jank, G. Kulasek, Właściwości i rola wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w utrzymaniu zdrowia ludzi i zwierząt. Życie Weterynaryjne, 2010, 85, 9, 749-756.
- <https://www.erutan.pl/produkt/kura-nioska-hy-line-brown/>
- M. Wereńska-Sudnik, A. Okruszek, Wartości odżywcza różnego rodzaju jaj, Nauki Inżynierskie i Technologiczne, 2011, 3, 212-224.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Szczepionki mRNA
- Lekcje chemii w czasie pandemii
- Zadania z III etapu 67. Olimpiady Chemicznej

Układ okresowy

– znany czy nieznan?

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Sformułowanie prawa okresowości i skonstruowanie opartej na nim tablicy układu okresowego pierwiastków jest niewątpliwie jednym z największych osiągnięć nauki. W drugiej połowie XIX wieku pozwoliło uporządkować ogromny zbiór faktów doświadczalnych zgromadzonych przez pokolenia alchemików i chemików, a także trafnie przewidzieć istnienie nowych pierwiastków i określić ich właściwości. Prawo okresowości sprawdziło się jako teoria naukowa i swoją przydatność potwierdza do dziś.

Wnioskowanie na podstawie położenia pierwiastka w układzie okresowym to obowiązujące tematy na Państwa i naszych lekcjach, wymagane zresztą zapisami podstawy programowej. Zakłada ona, że uczeń wyposażony w zestaw reguł będzie poprawnie przewidywał fizykochemiczne właściwości pierwiastków i tworzonych przez nie związków. Wnioski zazwyczaj się sprawdzają, o co zadbali autorzy podręczników i zbiorów zadań, pomijając przypadki, które nie pasują do podanych reguł. Te właśnie odstępstwa od szkolnych prawidłowości są treścią naszego artykułu. Staramy się przedstawiać je naszym uczniom, oczywiście dostosowując zakres omawianych wyjątków do poziomu klasy. Inspiracją do takiego postępowania stał się artykuł [1] z „Chemii w Szkole” sprzed ponad 30 lat. Uważamy, że należy ponownie poruszyć tę tematykę, zwłaszcza, że i na studiach nie jest ona omawiana w wystarczającym stopniu. Osiągnięcia fizyków jądrowych w zakresie syntezy najcięższych pierwiastków spowodowały uzupełnienie 7 okresu, przez co układ okresowy wydaje się być kompletną, zamkniętą konstrukcją. A tak wcale nie jest.

O prawie okresowości historycznie

Oryginalnie (1869-71) prawo okresowości brzmiało: *właściwości pierwiastków i tworzonych przez nie związków chemicznych są periodycznie zależne od ich ciężarów atomowych*. [2] Sformułowanie wymaga kilku wyjaśnień. Ciężar atomowy (określenie stosowane w połowie XIX wieku) to dzisiejsza masa atomowa wyrażona w atomowych jednostkach masy. Periodyczna zależność oznacza natomiast, że po ustawieniu pierwiastków rosnąco pod względem masy atomowej, właściwości fizykochemiczne pierwiastków i ich związków powtarzają się co określoną



Fot. 1. Twórcy prawa okresowości: z lewej Dmitrij Iwanowicz Mendelejew (1834-1907), z prawej Julius Lothar Meyer (1830-95). Licencja Wikimedia Commons.

liczbę miejsc. Pamiętać należy, że do sformułowania prawa okresowości przyczyniło się dwóch uczonych: oczywiście **Dmitrij Iwanowicz Mendelejew**, ale także jego wielki rywal, twórca konkurencyjnego układu okresowego – niemiecki chemik **Julius Lothar Meyer**. Wykres autorstwa Meyera obrazujący zależność objętości molowej pierwiastków (w owych czasach mówiono o objętości atomowej) od ich mas atomowych jest do dziś doskonałą ilustracją okresowego powtarzania się właściwości fizykochemicznych.

Masy atomowe pierwiastków są na ogół proporcjonalne do liczb atomowych, dzięki czemu Mendelejew mógł ułożyć „chemicznego pasjansa”. Wykazał się przy tym nie lada intuicją, korygując wartościowości, np. berylu i uranu, oraz przestawiając pierwiastki w szeregu zgodnie z ich właściwościami chemicznymi. W połowie XIX wieku istniały tylko dwie nieprawidłowe pary, czyli sąsiadujące pierwiastki, z których posiadający większą masę atomową był położony w układzie przed lżejszym od niego (kobalt i nikiel oraz tellur i jod). Mendelejew uważał, że masy atomowe są w ich przypadku błędnie wyznaczone, ale licznie podejmowane w następnych latach próby korekty nie przyniosły rezultatu. W końcu stulecia pojawiła się trzecia z nieprawidłowych par: argon i potas.

Odkrycie budowy jądra atomowego, a następnie badania **Henry’ego Moseleya** nad widmem rentgenowskim emitowanym przez pierwiastki chemiczne (1914) pokazały, że liczba protonów w jądrze jest lepszym kryterium porządkującym pierwiastki niż masa atomowa. Analiza liczb atomowych znanych wtedy pierwiastków potwierdziła właściwą kolejność elementów tablicy układu okresowego

(wyjaśnił się problem nieprawidłowych par) oraz pozwoliła określić, ile jeszcze pierwiastków (leżących przed ostatnim ze znanych – uranem) pozostało do odkrycia. Prawo okresowości zaś od tej pory brzmi: *właściwości pierwiastków uszeregowanych w kolejności rosnących liczb atomowych zmieniają się okresowo.*

Wzorcowy okres, wzorcowa grupa

Trzeci okres tablicy Mendelejewa obejmujący pierwiastki od sodu do argonu oraz pierwsza grupa od litu do francu (pomijamy wodór ze względów opisanych w kolejnym rozdziale) to modelowe układy, w których prawo okresowości sprawdza się doskonale.

Trzeci okres zaczyna się od aktywnych metali, aby – poprzez mało aktywne pierwiastki środka okresu – przejść do aktywnych niemetali i biernego gazu szlachetnego. Maksymalne wartościowości pierwiastków również spełniają szkolne reguły: są równe numerowi grupy dla grup 1 i 2, o 10 mniejsze niż numer grupy w przypadku grup 13-17 i równe zero dla grupy 18. Rozmiary atomów regularnie maleją od sodu do chloru, co ma związek z rosnącym ładunkiem jądra przy niezmienionej liczbie powłok elektronowych (natomiast atom argonu ma rozmiar większy od poprzedzającego go chloru z powodu posiadania w pełni zamkniętej powłoki). Z powodu rosnącej od sodu do chloru siły przyciągania elektronów walencyjnych (zgodnie z prawem Coulomba – od lewej do prawej strony okresu rośnie ładunek jądra i maleje odległość jądro-powłoka walencyjna), w tym samym kierunku wzrasta też elektroujemność pierwiastków.

Metale alkaliczne również stosują się do prawa okresowości: rozmiary atomów rosną przy przechodzeniu w dół grupy, w tym samym kierunku rośnie także aktywność metali, natomiast maleje ich elektroujemność. Właściwości fizykochemiczne litowców i tworzonych przez nie związków zmieniają się regularnie, z drobnymi tylko wyjątkami.

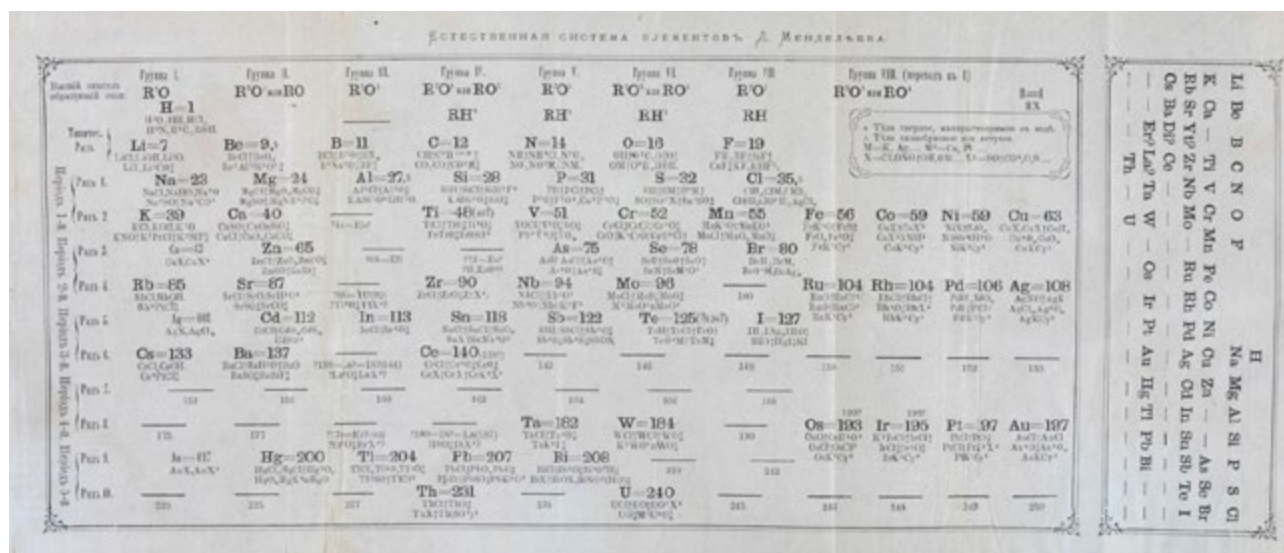
Nauka chemii byłaby prosta, gdyby i inne pierwiastki „zechciały” zachowywać się tak, jak członkowie okresu trzeciego i grupy litowców. Niestety, już na samym początku układu czeka nas niespodzianka.

Pierwszy pierwiastek, pierwszy problem

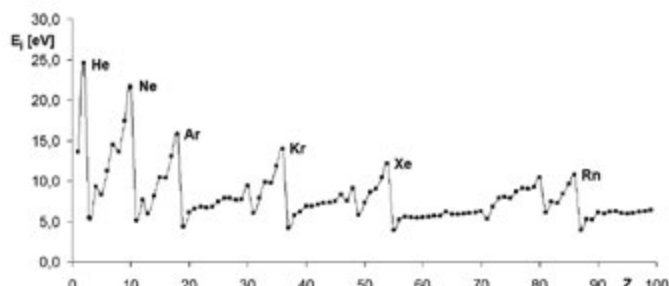
Wodór formalnie należy do grupy 1, ale już sama nazwa rodziny – litowce – wskazuje, że nie jest on jej pełnoprawnym członkiem (to jedyny przypadek w układzie okresowym, gdy nazwa grupy nie pochodzi od pierwiastka leżącego na jej szczycie). Wodór z litowcami łączy tylko wartościowość wynosząca I oraz konfiguracja powłoki walencyjnej s^1 . Poza tym są same różnice: gaz i niemetal w jednej grupie z najaktywniejszymi metalami. Rozpatrzymy argumenty za i przeciw przynależności wodoru do grupy 1.

W przeciwieństwie do litowców tworzących proste kationy (Li^+ , Na^+ , itd.), trwałe zarówno w kryształach, jak i roztworze wodnym, jon H^+ powstaje jedynie przejściowo w fazie gazowej pod wpływem wyładowań elektrycznych. Zapis wzoru jonu jako H^+ , np. podczas podawania równań dysocjacji kwasów, jest jedynie uproszczeniem. Kation H^+ to po prostu proton (jeżeli powstał z najczęściej występującego izotopu wodoru, przypadek deuteru i trytu nic nie zmienia w dalszym rozumowaniu), cząstka o rozmiarach około 5 rzędów wielkości mniejszych niż typowe rozmiary prostych kationów. Wytwarzane przez nią bardzo silne pole elektryczne powoduje polaryzację otaczających cząsteczek i w rezultacie utworzenie przez nie wiązania koordynacyjnego z protonem. W ten sposób powstaje jon oksoniowy H_3O^+ i amonowy NH_4^+ . W roztworze i związkach chemicznych nie znajdziemy prostego jonu H^+ , zresztą wodór najchętniej tworzy wiązania kowalencyjne, a litowce – jak wiemy – jonowe.

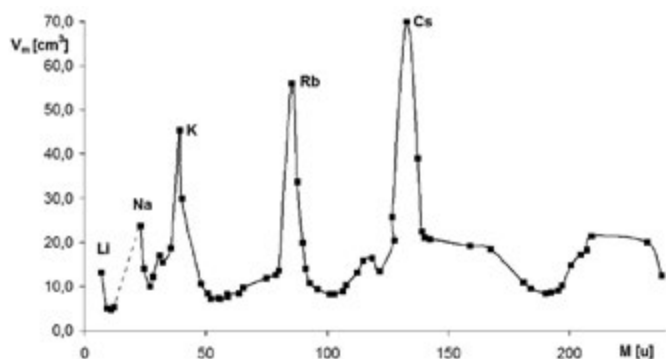
Istnieją jednak proste jony wodoru, na przykład w wodoru sodu NaH . Są to jednak jony ujemne H^- , o rozmiarach



Rys. 1. Tablica Mendelejewa w podręczniku z roku 1871 z lukami pozostawionymi na jeszcze nieodkryte pierwiastki. Licencja Wikimedia Commons.



Rys. 2. Wykres pierwszej energii jonizacji pierwiastków w funkcji ich liczb atomowych to również przykład okresowych zmian własności pierwiastków.



Rys. 3. Wykres objętości molowej pierwiastków w zależności od ich mas atomowych to doskonała ilustracja prawa okresowości.

rach porównywalnych z jodem fluorkowym. [3, 4] Jony wodorkowe nie są trwałe w roztworze wodnym, ale ich sole (zabezpieczone przed dostępem wilgoci) można przechowywać dowolnie długo. Dodajmy jeszcze, że struktura krystaliczna wspomnianego wodorku sodu jest taka sama, jak chlorku sodu. Wodór fluorowcem? Przecież cała grupa 17 chętnie tworzy jednowartościowe aniony, a fluor też jest tylko jednowartościowy.

Konfiguracja powłoki walencyjnej wodoru rzeczywiście odpowiada konfiguracji powłok walencyjnych litowców. Jeżeli jednak potraktujemy ją jako konfigurację z jednym elektronem brakującym do trwałej konfiguracji najbliższego helowca, to wodór pasuje do grupy 17 (co wyjaśniałoby tworzenie anionów wodorkowych). Konfiguracja $1s^1$ to także połowicznie zapełniona powłoka, co z kolei upodabnia wodór do węglowców z również połowicznie zapełnioną powłoką walencyjną (tu dodatkowo zgadza się elektroujemność najbliższego gazu, o wartości pośredniej pomiędzy litowcami i fluorowcami).

Zatem grupa 1, 14 czy może 17? Gdzie powinien leżeć wodór w układzie okresowym? Wybrano grupę 1 (prawdopodobnie nie chciano tworzyć specjalnej grupy dla wodoru) z powodu formalnej wartościowości, konfiguracji elektronowej i – w najczęściej używanej obecnie długiej formie tablicy układu okresowego – po to, aby nie rozdzielać bloków energetycznych pierwiastków (ale konsekwentnie należałoby przenieść hel do grupy 2). Wodór to wyjątkowy pierwiastek, tak naprawdę nie pasujący do żadnej rodziny układu, nic więc dziwnego, że w podręcznikach chemii omawia się go oddzielnie od pozostałych grup.

Kłopoty z wartościowością ...

Pojęcie wartościowości, choć w głębszym ujęciu niejednoznaczne, jest bardzo przydatne w szkolnym kursie chemii. Ustalanie maksymalnej wartościowości pierwiastka na podstawie jego położenia w układzie okresowym to jedno z ulubionych pytań nauczycieli chemii. Szkolne reguły przedstawione w rozdziale o wzorcowym okresie trzecim są proste, ale w praktyce wręcz naszpikowane wyjątkami.

Pierwiastki grup głównych (1, 2, 13-18) dość dobrze trzymają się reguł, jednak i wśród nich są wyjątki. Dwa najbardziej elektroujemne pierwiastki – fluor i tlen – nie osiągają wartościowości określonych przez cyfrę jedności w numerze swojej grupy, lecz jedynie odpowiednio I i II. Fakt ten akurat jest dość łatwy do wyjaśnienia nawet na poziomie szkolnym – nie ma innych pierwiastków o wyższej od nich elektroujemności, które mogłyby je „zmusić” do zaangażowania większej liczby elektronów do wytworzenia wiązań. Helowce są często nazywane pierwiastkami zerowartościowymi, ale pogląd o ich bierności chemicznej obecnie jest prawdziwy tylko dla lżejszych przedstawicieli rodziny. Najbardziej rozwinięta jest chemia ksenonu, który w tworzonych związkach przyjmuje maksymalną wartościowość równą VIII (zatem reguła potwierdza się również w przypadku tej grupy). [5]

Pierwiastki grup 3-7 spełniają regułę i ich maksymalne wartościowości wynoszą odpowiednio od III do VII. Fakt ten wcale nie znaczy, że najwyższe wartościowości są w każdym przypadku najtrwalsze, np. dla chromu najtrwalsza wartościowość wynosi III, a dla manganu tylko II. W przypadku grupy 8 (żelazowce) maksymalną wartościowość osiągają ruten i osm, dla żelaza wynosi ona VI. Podobnie jest w grupach 9 i 10: kobalt i nikiel są co najwyżej trójwartościowe, natomiast najwyższa wartościowość u pozostałych pierwiastków tych rodzin sięga sześciu.

Cynkowce z grupy 12 są dwuwartościowe (o rtęci będzie jeszcze mowa niżej), natomiast grupa 11 w ogóle nie trzyma standardów. Miedź, srebro i złoto tworzą związki, w których przyjmują wartościowość wynoszącą I, ale tylko dla srebra jest ona najtrwalsza (plus nietrwałe związki srebra II- i III-wartościowego). Najtrwalsza wartościowość dla miedzi wynosi II, a w przypadku złota aż III. W każdym razie szkolna reguła wyznaczania maksymalnej wartościowości w przypadku miedziowców zupełnie się nie sprawdza.

Odstępstwa od reguły określającej maksymalną wartościowość zdarzają się także wśród lantanowców i aktynowców nominalnie należących do grupy 3, ale o tych pierwiastkach więcej w dalszej części artykułu.

...i konfiguracją.

Już Mendelejew uważał, że okresowość własności fizykochemicznych pierwiastków jest odbiciem okresowości ich budowy wewnętrznej. Model atomu Bohra, a następnie osiągnięcia fizyków z lat 20-tych i 30-tych ubiegłego wieku potwierdziły te przewidywania. Położenie pierwiastków w układzie okresowym (długa forma tablicy) odzwierciedla ich podział na bloki energetyczne:

- blok s – grupy 1 i 2 oraz hel;
- blok p – grupy 13-17;
- blok d – grupy 3-12;
- blok f – lantanowce i aktynowce.

Pisanie konfiguracji elektronowych pierwiastków i tworzonych przez nie jonów na podstawie położenia pierwiastków w układzie okresowym to również obowiązkowy element sprawdzianów z chemii, wymagany przez zapisy podstawy programowej. Jednak regularność wypełniania powłok i podpowłok elektronowych łamana jest wielokrotnie. Uczeń pozna dwa wyjątki: chromu i miedzi. Wy tłumaczeniem ich przypadków jest zwiększona trwałość połowicznie i całkowicie wypełnionej podpowłoki d (konfiguracje odpowiednio d^5 i d^{10}), powodowana przez osiągnięcie w pełni symetrycznego rozłożenia elektronów. Chrom i miedź przenoszą więc jeden z elektronów z podpowłoki 4s na niższą podpowłokę 3d (**promocja elektronu**), co pozwala im uzyskać korzystniejszą energetycznie konfigurację. Promocje występują również u innych pierwiastków bloku d, a w przypadku palladu dochodzi nawet do przeniesienia obu elektronów 5s na podpowłokę 4d, co powoduje, że jako jedyny pierwiastek w układzie okresowym ma mniej powłok elektronowych (4) niż wynika to z położenia w danym okresie (okres 5).

W przypadku lantanowców i aktynowców zwiększoną trwałość obserwuje się dla konfiguracji f^7 i f^{14} , co odpowiada połowicznie i całkowicie wypełnionej podpowłoce f. Lantanowce, mimo że formalnie należą do grupy 3, nie posiadają elektronu na podpowłoce 5d (z wyjątkiem pierwszego lantanu, ostatniego lutetu i położonego w środku grupy gadolinu) – promowały go do podpowłoki 4f. Dla aktynowców sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana i w literaturze można znaleźć różniące się zapisy konfiguracji, zwłaszcza dla pierwiastków transuranowych. W przypadku najcięższych pierwiastków zawodzą szkolne reguły dotyczące kolejności wypełniania podpowłok elektronowych.

Bierna para elektronowa

Tytułowy termin określa dla pierwiastków o konfiguracji powłoki walencyjnej ns^2np^x (x to odpowiednia liczba elektronów znajdujących się na orbitalach p) zwiększoną trwałość związków o wartościowości o dwa mniejszej niż maksymalna. Innymi słowy: para elektronowa ns^2 tylko z trudem bierze udział w tworzeniu wiązań, co w sposób znaczący wpływa na właściwości ciężkich pierwiastków z grup 13-16. Przykładami z okresu 6 są: tal (grupa 13) z najtrwalszą wartościąowości wynoszącą I (związki talu(III) są nietrwałe), ołów z grupy 14 tworzący najchętniej związki, w których jest dwuwartościowy (związki ołowiu czterowartościowego są silnymi utleniaczami) oraz III-wartościowy bizmut (związki Bi(V) to także silne utleniacze) i polon (najtrwalsza wartościowości wynosi IV). Wyjaśnieniem efektu jest zwiększenie energii jonizacji dla elektronów podpowłoki s w przypadku najcięższych atomów oraz zmniejszenie (co do wartości bezwzględnej) entalpii uwodnienia jonów o tym samym ładunku wraz ze wzrostem ich rozmiarów. Wpływ

efektu biernej pary elektronowej można zauważyć również w przypadku lżejszych pierwiastków z tych grup, ale nie jest on tak znaczący, jak dla wymienionych wyżej.

Konsekwencją bierności pary elektronowej $6s^2$ jest łatwe tworzenie przez tal kationów Tl^+ , które reagują podobnie do jonów srebra i potasowców (K, Rb, Cs). Powstawanie białego osadu $TlCl$ w reakcji z chlorkami (a także z bromkami i jodkami, fluorek jest rozpuszczalny) oraz czarnego siarczku Tl_2S w środowisku o odczynie kwasowym przypominają reakcje jonu Ag^+ . Z kolei wodorotlenek talu(I) jest mocną zasadą, a trujące właściwości pierwiastka są powodowane podobieństwem kationu Tl^+ do K^+ (jony talu(I) zastępują jony potasu w enzymach aktywowanych przez te ostatnie). W klasycznej analizie kationów jony Tl^+ są wykrywane w grupie I wraz z jonem srebra. [6] Przyznają Państwo, że z położenia talu w układzie okresowym uczeń nie wywnioskuje takiego zachowania tego pierwiastka.

Dwuwartościowe jony ołowiu z kolei upodabniają się do wapniowców (Ca, Sr, Ba), np. tworzą trudno rozpuszczalny siarczan(VI) czy też węgiel. Ołów(II) wykrywa się w I grupie analitycznej kationów, ale można go również oznaczać w grupie II wraz z wapniowcami na podstawie tworzenia osadu $PbSO_4$. [7]

Król metali i srebrzysta ciecz

Król metali za nic ma wszelkie reguły: należy do grupy 11, ale najtrwalsze są związki złota(III). Ponadto w swoich połączeniach bywa V-, a nawet VII-wartościowy. Ale jakby tego było mało, stop złota z cezem wykazuje właściwości soli. Występują w niej kationy Cs^+ oraz aniony Au^- (podczas elektrolizy ciekłego stopu złoto wydziela się na anodzie). Związek $CsAu$ nazywa się złotkiem lub też aurydkiem cezu (podobnie zachowuje się połączenie złota z rubidem). Jeżeli dodamy, że w fazie gazowej złoto występuje w postaci cząsteczek Au_2 , to skojarzenie szlachetnego metalu z chlorem, które być może pojawiło się u Państwa, jest jak najbardziej na miejscu. Złoto chyba dość dobrze pasowałoby do grupy 17 jako ciężki fluorowec. [8]

Na uzasadnienie takich właściwości złota, jak również omówionej w poprzednim rozdziale bierności pary

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		VIII		VIII	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	H																			He
2	Li	Be		B		C		N		O		F								Ne
3	Na	Mg		Al		Si		P		S		Cl								Ar
4	K	Ca	Sc	Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni				
		Cu	Zn	Ga		Ge		As		Se		Br								Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd				
		Ag	Cd	In		Sn		Sb		Te		I								Xe
6	Cs	Ba	*	Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt				
		Au	Hg	Tl		Pb		Bi		Po		At								Rn
7	Fr	Ra	**	Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds				
		Rg	Cn	Nh		Fl		Mc		Lv		Ts								Og

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Rys. 4. Krótka forma tablicy układu okresowego w wersji współczesnej.

elektronowej ns^2 , można podać argumenty w postaci obliczeń z mechaniki kwantowej, a zwłaszcza tzw. **efekty relatywistyczne**, których konsekwencją jest przesunięcie energii poziomów elektronowych – w szczególności stabilizacja orbitali 6s i destabilizacja orbitali 5d. Następstwem tego faktu jest np. kolor złota: absorbuje ono światło widzialne z zakresu fioletowo-niebieskiego, natomiast odbija żółto-czerwone, co powoduje charakterystyczną barwę szlachetnego metalu. Efekty relatywistyczne właśnie w rejonie złota mają znaczący wpływ na właściwości pierwiastków, w tym także niezwykłych cech rtęci.

Atomy w srebrzystej cieczy niechętnie dzielą się elektronami, czego efektem jest ciekły stan skupienia i niska temperatura wrzenia metalu. W stanie pary rtęć występuje jako pojedyncze atomy, a dwa nieaktywne elektrony na zewnętrznej powłoce najbardziej upodabniają ją do helu. Utrata jednego z elektronów powoduje, że atom ma konfigurację podobną do wodoru i, tak jak wodór, tworzy cząsteczki dwuatomowe. Są to unikatowe w całym układzie okresowym jony Hg_2^{2+} . Rtęć, podobnie jak złoto, również zdaje się leżeć w niewłaściwym miejscu układu okresowego.

Lantanowce i aktywnowce

Mendelejew miał szczęście, że w latach 60-tych XIX wieku znano tylko kilka lantanowców i udało mu się je umieścić w swojej tablicy. Jednak odkrywanie kolejnych lantanowców zachwiało całym układem: nowe pierwiast-

ki niewiele różniły się od siebie masami atomowymi (co oznaczało, że muszą leżeć obok siebie), a ich wartościowość prawie zawsze wynosiła tylko III. Prawo okresowości natomiast wymagało, aby kolejne pierwiastki znajdowały się w różnych grupach i miały różne wartościowości. Trudności z lokalizacją lantanowców podważyły prawdziwość samego prawa okresowości. Zastosowanie mechaniki kwantowej do określenia konfiguracji elektronowych pierwiastków pozwoliło umieścić lantanowce w układzie okresowym, ale do dziś ich miejsce nie jest przesądzone. Dyskusje pomiędzy chemikami sprowadzają się do tego, czy w grupie 3 pod itrem powinien znajdować się lantan, czy też lutet. Obie strony sporu wysuwają argumenty na poparcie swoich racji. Zarówno lantan jak i lutet posiadają jeden elektron na orbitalu 5d, oba zatem pasują do reszty grupy 3. Natomiast właściwości lutetu lepiej odpowiadają trendom (np. zmianie temperatur topnienia) obserwowanym wśród skandowców niż ma to miejsce w przypadku lantanu. Sytuacja przedstawia się analogicznie, jeżeli rozpatrujemy własności fizykochemiczne związków (np. struktury krystaliczne) – lutet wydaje się być „lepszym” skandowcem niż lantan (szerzej o kłopotach z klasyfikacją lantanowców w [9]).

Autorzy podręczników w różny sposób umieszczają lantanowce w układzie okresowym:

- lantan w grupie 3 pod itrem, a pierwiastki od ceru do lutetu w wydzielonym bloku pod całym układem (to tradycyjne podejście);

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.0078, 1.0082																	2 He helium 4.0026
3 Li lithium 6.94	4 Be beryllium 9.0122											5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	7 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	8 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]											13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.086 [28.084, 28.086]	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.076]	17 Cl chlorine 35.45 [35.448, 35.457]	18 Ar argon 39.95 [39.792, 39.963]
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium 101.07(2)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium 209	85 At astatine 210	86 Rn radon 222
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium 144.912(3)	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97			
89 Ac actinium 227	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium 237.048(2)	94 Pu plutonium 244.064(2)	95 Am americium 243.061(3)	96 Cm curium 247.070(3)	97 Bk berkelium 247.070(3)	98 Cf californium 251.080(7)	99 Es einsteinium 252.083(3)	100 Fm fermium 257.105(3)	101 Md mendelevium 258.105(8)	102 No nobelium 259.108(9)	103 Lr lawrencium 260.105(10)			

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018. Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY



Fig. 5. IUPAC - Tablica układu okresowego pierwiastków opublikowana przez IUPAC (1 grudnia 2018 roku).

- pod itrem znajduje się odnośnik do bloku pierwiastków od lantanu do lutetu położonego pod całym układem („salomonowe” rozwiązanie wybrane przez IUPAC [10]);
- w najdłuższej formie przedstawienia tablicy układu okresowego po grupach 1 i 2 znajduje się szereg od lantanu do iterbu, co powoduje, że pod itrem położony jest lutet. Taką lokalizację lantanowców zaproponował w roku 1905 **Alfred Werner**.

Problemy z umiejscowieniem lantanowców pociągają za sobą analogiczne kłopoty z aktynowcami. Mendelejew znał tylko dwa aktynowce i nie miał trudności z umieszczeniem ich w tablicy. Tor z najtrwalszą wartościowością IV trafił do grupy z tytanem i cyrkonem, natomiast VI-wartościowy uran stał się chromowcem, co w obu przypadkach dobrze zgadzało się z właściwościami tych pierwiastków. Na początku ubiegłego wieku pojawiły się dwa kolejne aktynowce. Aktyn od razu wydał się podobny do lantanu (promieniotwórczość jego połączeń stwierdzano w osadach lantanowców wytrączanych z roztworów zawierających aktyn), natomiast protaktyn trafił do grupy wanadocwów jako pierwiastek V-wartościowy. Do lat 40-tych XX wieku cztery pierwsze aktynowce znajdowały się w grupach 3-6.

Chemicy i fizycy pracujący przy realizacji Projektu Manhattan byli przekonani, że udało im się wyprodukować pierwiastki cięższe od uranu, jednak nie potrafili wykryć ich obecności metodami chemicznymi. Przykładowo: pierwiastek 93, kolejny po uranie, wcale nie zachowywał się jak przedstawiciel grupy 7. Rozwiązaniem problemu stała się sugestia **Glenna Seborga**, późniejszego odkrywcy kilku transuranowców, że pierwiastki począwszy od aktynu tworzą analogiczny do lantanowców szereg. [11] Użycie metod opracowanych do rozdzielania lantanowców, głównie chromatografii, pozwoliło zidentyfikować otrzymane w następnych latach transuranowce. O biegłości pracy eksperymentatorów świadczy fakt, że obecność niektórych nowych pierwiastków stwierdzono dysponując zaledwie kilkunastoma ich atomami!

Wspomniany wyżej problem z aktynowcami nie sprowadza się tylko do rozstrzygnięcia, który z pierwiastków będzie znajdował się w grupie 3: aktyn czy loren. O loren się wiemy niezbyt dużo, a ponadto nikt jeszcze nie otrzymał dostrzegalnej porcji tego metalu, zatem trudno mówić o zbadaniu takich jego właściwości, jak np. temperatura topnienia.

Tablica układu okresowego sugeruje pokrewieństwo lantanowców i aktynowców, ale jest to mylne wrażenie. Wszystkie lantanowce są trójwartościowe, a tylko kilka z nich przyjmuje również wartościowość II lub IV. Odstępstwa są spowodowane dążeniem do osiągnięcia trwałej konfiguracji podpowłoki f (f^7 i f^{14}) albo, jak w przypadku lantanu(III) i ceru(IV), najbliższego gazu szlachetnego. Tymczasem wartościowości aktynowców są bardzo zróżnicowane: rosną od aktynu do neptunu od 3 do 7 (najwyższe), pluton i ameryk również osiągają wartościowość wynoszącą 7, a dopiero kolejne pierwiastki są trójwartościowe (ale także II i IV). O ile lantanowce mają na ogół

jedną wartościowość, to uran, neptun, pluton i ameryk prezentują całą gamę stopni utlenienia. O pewnym podobieństwie aktynowców z lantanowcami można mówić dopiero w drugiej połowie szeregu (ale tu z kolei często brakuje danych eksperymentalnych, o czym w dalszej części artykułu). Lantanowce w XIX wieku uważano nawet za jeden pierwiastek w wielu odmianach, co było spowodowane ich wielkim podobieństwem chemicznym. Wśród aktynowców nie ma takiego podobieństwa – tor nadal jest bardziej tytanowcem, a uran chromowcem, niż oba z nich metalami podobnymi do aktynu. Nie można zatem twierdzić, że lantanowce i aktynowce to rodziny pokrewne (jakby sugerowało ich położenie w układzie okresowym).

Ukryte podobieństwa

Obecnie w publikacjach chemicznych przeważa długa forma tablicy układu okresowego, taką też postać zaleca do stosowania IUPAC. Tablica autorstwa wspomnianego wyżej Wernera przejrzysto dzieli pierwiastki na bloki energetyczne, ale zarazem sprawia, że niektóre podobieństwa stają się niewidoczne. Aby je dostrzec należy posłużyć się krótką formą tablicy, opracowaną przez samego Mendelejewa.

Lit, pierwszy „prawdziwy” członek grupy 1, posiada właściwości nie w pełni pasujące do cięższych od niego pierwiastków tej rodziny. Wśród reszty litowców trudno znaleźć słabo rozpuszczalne związki, co sprawia trudności podczas wykrywania ich w klasycznej analizie kationów. Lit tworzy jednak słabo rozpuszczalny węglan, fosforan(V) czy też fluorek. Chemicy już dawno doszli do wniosku, że takie zachowanie upodabnia lit do leżącego w grupie 2 magnezu. Inne czołowe pierwiastki w swoich grupach zachowują się analogicznie i wykazują podobieństwo do pierwiastka z następnej grupy położonego „kratkę” niżej, po przekątnej. Zaobserwowana prawidłowość to **reguła diagonalnego podobieństwa** (ang. *diagonal* = przekątna). [12]

Lit i magnez sąsiadują „po przekątnej” nawet w długiej formie tablicy, ale zauważenie podobieństwa innych pierwiastków wymaga posłużenia się jej krótką wersją. W ten sposób beryl z grupy 2 jest podobny (zgodnie z regułą) do glinu z grupy 13. Rzeczywiście, oba są amfoterycznymi metalami rozpuszczalnymi w kwasach i zasadach, podobnie jak ich wodorotlenki. O pozostałych berylowcach nie można tego powiedzieć. Bor, czołowy pierwiastek grupy 13 nie ma wiele wspólnego z glinem i pozostałymi członkami rodziny. Przede wszystkim w ogóle nie jest metalem i tworzy bardzo słabe kwasy borowe. Po stopieniu tlenku boru z tlenkami metali powstają szkliste substancje używane w analizie chemicznej (rodzaj metalu rozpoznaje się po zabarwieniu jakie przyjmuje perła boraksowa). Pozostałe borowce tak się nie zachowują. Natomiast w grupie 14, po przekątnej w stosunku do boru znajduje się krzem. Ten pierwiastek również nie jest metalem, także tworzy liczne słabe kwasy krzemowe, a co do szkieł ... wystarczy spojrzeć przez okno. Analogiczne podobieństwa można znaleźć i w innych grupach, np. tlen ze swoją reaktywnością jest podobny do chloru.

Rys. 6. Tablica układu okresowego pierwiastków w najdłuższej formie (wersja współczesna). Taką formę zaproponował Alfred Werner w roku 1905. Werner chciał rozdzielić grupy główne i poboczne i – nieświadomie – podzielił pierwiastki według przynależności do bloków energetycznych.

Krótką formą tablicy wiąże ze sobą grupy główne (1, 2, 13-18) z pobocznymi (3-12). Połączone grupy numerowane są liczbami rzymskimi, np. w grupie I znajdują się pierwiastki z grup 1 i 11, w II – z 2 i 12, w III – z 3 i 13, itd. Grupa VIII zawiera w sobie grupy 8, 9 i 10 oraz 18. W każdej z grup wyróżnia się podgrupy: dawna grupa główna to podgrupa A, poboczna – B, np. podgrupa IA to litowce, IB – miedziowce (ale spotykany jest również odwrotny sposób oznaczania). W grupie VIII ze względu na całkowite niepodobieństwo metali z grup 8-10 do helowców, te pierwsze chemiczna tradycja zestawiała w triady, czyli trójki pierwiastków leżących obok siebie w jednym szeregu (ze względu na większe podobieństwo występujące w okresie niż w grupie): żelazowców, platynowców lekkich i platynowców ciężkich (tym samym pierwiastki 108-110 można nazwać superplatynowcami). Rozważmy kilka analogii dostrzegalnych w krótkiej formie tablicy układu okresowego.

Zacznijmy od grupy VI. Kwas chromowy(VI) H_2CrO_4 wykazuje duże podobieństwo do kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 : oba tworzą szereg nierozpuszczalnych w wodzie soli, np. $PbCrO_4$ i $PbSO_4$, $BaCrO_4$ i $BaSO_4$ (dodatkowo sole ołowiu były używane, a baru są nadal jako pigmenty). Pozostałe chromowce również wykazują podobieństwo do siarki i tworzą analogiczne sole, np. $BaMoO_4$ (molibdenian) i $BaWO_4$ (wolframian). Kwasy chromowy, molibdenowy i wolframowy łatwo polimeryzują, tworząc kwasy o bardziej złożonej strukturze (znane tylko w postaci soli). Przykładem soli takiego kwasu jest powszechnie stosowany w laboratoriach dichromian(VI) potasu $K_2Cr_2O_7$. A siarka? Tworzone przez nią kwasy są równie liczne, np. w laboratoriach używany jest analog dichromianu(VI) – pirosiarczan potasu $K_2S_2O_7$. Podobieństwo siarki z chromowcami nie jest jednak całkowite (np. Ag_2SO_4 jest rozpuszczalny w wodzie, natomiast Ag_2CrO_4 to brunatnoczerwony osad) i dotyczy tylko najwyższej osiągalnej wartościowości (VI), na niższych analogia zanika.

W grupie V wanadowce tworzą sole kwasów podobnych do wywodzących się z fosforu (H_3PO_4 , HPO_3), np. wanadany Na_3VO_4 lub NH_4VO_3 . Kwasy te również łatwo polimeryzują, podobnie jak kwasy fosforowe. W grupie VII analogia jest także wyraźna. Nadmanganian $KMnO_4$ i nadchloran potasu $KClO_4$ są izomorficzne i tworzą kryształy mieszane w dowolnych proporcjach. Oba związki są solami mocnych kwasów, utleniaczami i oba stosunkowo słabo rozpuszczają się w wodzie (jak na sól litowca).

W innych grupach również można dostrzec podobieństwo: skandowce zbliżają się właściwościami do glinu, tytanowce zaś do cyny. Cynk i kadm to pierwiastki reagujące podobnie do magnezu (nie jest on oczywiście amfoteryczny). Podobieństwa natomiast nie stwierdzimy w grupie I – litowce nie mają nic wspólnego z miedzią, srebrem czy złotem.

Szacunki zamiast danych

Mendelejew tworząc tablicę układu okresowego opierał się na danych doświadczalnych, dlatego nie włączył do niej helu, odkrytego w roku 1868 w widmie atmosfery Słońca. Przewidywał również właściwości jeszcze nie odkrytych pierwiastków, a potwierdzenie jego przypuszczeń sprawiło, że chemicy przyjęli koncepcję układu okresowego. Do tej pory jednak w przypadku wielu pierwiastków brak jest danych doświadczalnych dotyczących ich samych i tworzonych przez nie związków. Prawdopodobnie ostatni pierwiastek, który produkowany jest w dostrzegalnych, miligramowych ilościach to einstein zajmujący 99 pozycję w tablicy. Oczywiście, prowadzone są eksperymenty i z następnymi transuranowcami, ale w ich przypadku wykrywa się charakterystyczne promieniowanie pojawiające się w określonej części aparatury, nie zaś obserwuje np. tworzenie kryształów związku. Typową metodą badania najcięższych pierwiastków jest wprowadzanie ich utworzonych atomów (trzeba się spieszyć z powodu krótkiego czasu życia nuklidów) do strumienia substancji chlorującej lub bromującej. Powstające halogenki ulegają adsorpcji na powierzchni w określonej temperaturze, co można stwierdzić rejestrując charakterystyczne promieniowanie nowego pierwiastka. Znajomość zależności pomiędzy temperaturą adsorpcji i temperaturą wrzenia dla pokrewnych pierwiastków pozwala oszacować temperaturę wrzenia danego halogenku. W ten sposób da się wyznaczyć niektóre właściwości dysponując zaledwie pojedynczymi atomami. W przypadku dysponowania większymi ilościami materiału do badań (pierwiastek musi mieć także dłuższy czas życia), można przeprowadzić badania mikrochemiczne, np. stwierdzić, czy tworzony związek jest rozpuszczalny w wodzie. W tym przypadku wykrywa się promieniotwórczość w osadzie pokrewnego związku (zachodzi współstrącanie). Podobne problemy występują dla dwóch lżejszych pierwiastków: astatu i fransu. Oba powstają w bocznych odnogach naturalnych szeregów promieniotwórczych o śladowej wydajności i mają bardzo krótkie czasy życia (szacuje się, że w skorupie ziemskiej w danej chwili znajdują się tylko gramowe ilości tych pierwiastków). Ponieważ nie otrzymano jeszcze ich widocznych ilości, teoria musi uzupełnić braki obserwacji i pomiarów. Jest to zresztą dobre ćwiczenie dla uczniów, ponieważ właściwości w grupie 1 i 17 zmieniają się dość regularnie. Polecamy jego przeprowadzenie w klasie: wykonanie wykresów z danymi dla pozostałych członków rodzin umożliwi oszacowanie na przykład temperatur topnienia i wrzenia fransu i astatu.

Do określenia właściwości pierwiastków używa się metod mechaniki kwantowej. Wyniki nie są jednak stu procentowo pewne, np. od wyznaczonego rozmieszczenia elektronów na powłokach daleko jeszcze do opisu właściwości chemicznych. Im bardziej oddalamy się od bezpośrednich danych obserwacyjnych, tym wnioskowanie „metodą Mendelejewa” (czyli na podstawie cech znanych pierwiastków) staje się coraz bardziej zawodne. Podjęto jednak próby opisu własności hipotetycznych pierwiastków z kolejnego okresu. Pierwiastki 119 i 120 będą zapewne niewiele różniły się od położonych wyżej fransu i radu (w grupie 1 i 2 zmiana właściwości fizykochemicznych jest regularna). W okresie 8, na podobieństwo lantanowców i aktynowców, pojawi się szereg aż 18 bardzo do siebie zbliżonych własnościami pierwiastków bloku g, z którymi chemicy nie mieli jeszcze do czynienia. Układ prawdopodobnie skończy się na pierwiastku 164, dla cięższych ładunek jądra będzie tak duży, że elektrony spadną na nie, a prędkość ruchu po orbitach przekroczyłaby prędkość światła. Wykonane rachunki nie dają jednoznacznych wyników, niektórzy przesuwają granice układu okresowego jeszcze o kilkanaście pierwiastków. Nie ma jednak pewności, czy kiedykolwiek uda nam się otrzymać tak ciężkie pierwiastki.

Co z dalej z prawem okresowości?

Czy w świetle przedstawionych wyżej przykładów można nadal twierdzić, że prawo okresowości jest spełnione? Zarówno zaletą, jak i wadą prawa okresowości jest jego ogólne sformułowanie (*własności pierwiastków powtarzają się okresowo*). Jest to oczywiście prawda, ponieważ istnieje taka tendencja, ale prawo nic nie mówi o wielkości okresu, czyli nie podaje w jakim odstępie znów natrafimy na pierwiastek podobny do danego. Analizując położenie pierwiastka w układzie okresowym można wyciągnąć wnioski o jego właściwościach, ale dość często wnioski te okazują się niezbyt dokładne lub wręcz fałszywe. Prawo okresowości dobrze sprawdza się w grupach głównych, lepiej dla pierwiastków o mniejszych liczbach atomowych, niż dla cięższych. W grupach pobocznych odstępstwa są częstsze, nie mówiąc już o lantanowcach i aktynowcach. Ogólnie: im dalej od początku układu, tym prawo okresowości jest coraz mniej dokładnie spełniane.

Autorka artykułu z poprzedniego numeru „Chemii w Szkole” [13] stwierdziła, że prawa przyrody (chemii, biologii) są innego rodzaju niż prawa fizyczne, zapisane ścisłym językiem matematyki. Powodem jest fakt, że prawa przyrody (w tym i prawo okresowości) próbują opisać bardzo złożone struktury (np. świat pierwiastków chemicznych lub organizmów żywych) o elementach połączonych siecią zależności, które nie w pełni są nam jeszcze znane. Prawa fizyki sformułowano zaś dla uproszczonych, abstrakcyjnych modeli (np. punktów materialnych, ciał o idealnych, geometrycznych kształtach). Ich zastosowanie do opisu rzeczywistych układów często również prowadzi do wniosków nie w pełni zgadzających się z danymi obser-

wacyjnymi (np. ruch ciał niebieskich zaburzany wpływem grawitacyjnym innych obiektów).

Autorzy sądzą, że powodem istnienia wyjątków od praw przyrody są także niedostatki aparatu matematycznego, którym obecnie dysponujemy. Być może wraz z postępami królowej nauk również i prawa przyrody zostaną ściślej sformułowane. Wracając zaś do prawa okresowości, ma ono w chemii rangę porównywalną z prawem powszechnego ciężenia w fizyce – oba z nich wyjaśniły i uporządkowały duży fragment otaczającego świata. Jeżeli zatem porównamy Mendelejewa do Newtona, można stwierdzić, że chemicy nadal czekają na swego Einsteina.

W prezentowanych w szkole przykładach prawo okresowości sprawdza się w sposób zadowalający (głównie ze względu na ich odpowiedni dobór). Wyjątki, które przedstawiamy uczniom, są nieliczne i właściwie tylko „potwierdzają regułę”. Uczeń przeciętnie zainteresowany chemią uzna, że wnioski (dotyczące maksymalnej osiągniętej wartościowości, liczby powłok elektronowych, itp.) wynikające z położenia pierwiastka w układzie okresowym są prawdziwe. Jeżeli dodatkowo będzie pamiętał o nielicznych wyjątkach, wiadomości te z powodzeniem wystarczą mu to do zaliczenia sprawdzianów i zdania matury. Zawsze jednak możemy trafić na bardziej docieklivego ucznia, który dostrzeże odstępstwa od szkolnego obrazu właściwości pierwiastków chemicznych. Dlatego też zdecydowaliśmy się na napisanie niniejszego artykułu. Mamy nadzieję, że pomoże on naszym Koleżankom i Kolegom przy odpowiedzi na pytania uczniów, a także przyczyni się do uatrakcyjnienia prowadzonych zajęć.

Mgr Iwona Orlińska
I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński
Zespół Szkół Ponadpodstawowych nr 3 w Końskich

Literatura

- [1] Mizerski W., *Anomalie układu okresowego*, Chemia w Szkole, 1-2/1990, s. 5-10.
 - [2] Soloniewicz R., *Rozwój podstawowych pojęć chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986, s. 49-62.
 - [3] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, wydanie szóste zaktualizowane i uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
 - [4] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, wydanie V zaktualizowane, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2008.
- Wszystkie dane liczbowe oraz informacje o właściwościach pierwiastków pochodzą z pozycji [3] i [4].
- [5] Orlińska I., Orliński K., *Na krańcu układu – gazy szlachetne*, Chemia w Szkole, 3/2018, s. 6-15.
 - [6] Minczewski J., Marzenko Z., *Chemia analityczna. Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, wydanie ósme zmienione, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2001.
 - [7] Szmaj Z. S., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wydanie VI poprawione i uzupełnione, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1988.
 - [8] Mizerski W., *Król metali*, Kurier chemiczny, 5/1993 (17), s. 12-15.
 - [9] Orlińska I., Orliński K., *Lantanowce – pierwiastki bez stałego miejsca zameldowania*, Chemia w Szkole, 3/2017, s. 45-51.
 - [10] Dostęp online: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>
 - [11] Czerwiński A., *Energia jądrowa i promieniotwórczość*, Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1998, s. 120-121.
 - [12] Orlińska I., Orliński K., *Najlżejszy metal*, Chemia w Szkole, 2/2020, s. 23-27.
 - [13] Cieślak-Golonka M., *Układ okresowy pierwiastków w rozważaniach filozofów chemii*, Chemia w Szkole, 1/2021, s. 13-18.



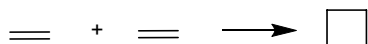
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

67. Krajowa Olimpiada Chemiczna

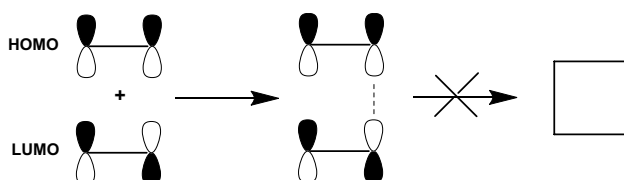
Etap II

ZADANIE 1**Teoria orbitali molekularnych**

Teorię orbitali molekularnych można zastosować m.in. do przewidywania przebiegu reakcji chemicznych. Jednym z najbardziej znanych przykładów jest zastosowanie tej metody do reakcji cykloaddycji, co można wyjaśnić dla hipotetycznej reakcji dwóch cząsteczek etylenu:



Mechanizm reakcji cykloaddycji zakłada, że aby mogła ona zajść, orbital 2p, z którego powstaje LUMO jednej z cząsteczek, musi „pasować” do orbitalu 2p tworzącego HOMO drugiej cząsteczki, tzn. orbitale 2p muszą być skierowane do siebie częściami o tym samym znaku funkcji falowej (dodatnim lub ujemnym). Dla powyższego układu mamy następującą sytuację:



(gdzie czarny kolor odpowiada np. znakowi dodatniemu, a biały – ujemnemu) i reakcja ta nie zachodzi w warunkach termicznych (tzn. gdy substraty są aktywowane termicznie).

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla innych układów z podwójnymi wiązaniami.

Polecenia:

Dla cząsteczki 1,3-butadienu:

- Narysuj schematyczny wykres zawierający cztery ułożenia orbitali 2p w orbitale molekularne o najniższej energii i zaznacz obsadzenie elektronów na tych orbitalach (konfigurację elektronową).
- Narysuj dwie struktury rezonansowe.
- Podaj, czy elektrony na orbitalach p w tym układzie są zdelokalizowane i czy oczekujesz że 1,3-butadien jest aromatyczny lub antyaromatyczny.
- Narysuj schemat (analogiczny do podanego w zadaniu) reakcji cykloaddycji pomiędzy cząsteczką 1,3-butadienu a cząsteczką etylenu (reakcja Dielsa-Aldera), którego produktem jest cykloheksen.

Na podstawie tego schematu ustal i skomentuj, czy jest prawdopodobne, aby reakcja ta zachodziła w warunkach termicznych.

- Narysuj schemat (analogiczny do podanego w zadaniu) reakcji cykloaddycji pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu prowadzącej do 1,5-cykloheptadienu (przez cykloaddycję [4+4]).

Na podstawie tego schematu odpowiedz, czy jest możliwe, aby reakcja ta zachodziła w warunkach termicznych

- Czy w reakcji cykloaddycji pomiędzy dwoma cząsteczkami 1,3-butadienu możliwy jest inny rodzaj cykloaddycji, prowadzący do innego produktu? Odpowiedź uzasadnij za pomocą schematów reakcji analogicznych do reakcji cykloaddycji dwóch cząsteczek etylenu.
- Wyjaśnij czy cząsteczka 1,2-butadienu będzie miała podobny układ orbitali molekularnych i podobną reaktywność w reakcji cykloaddycji?

Rozważ dodatkowo możliwość zajścia podobnej reakcji w specyficznych warunkach, tzn.:

- Załóż, że w jednej z cząsteczek etylenu nastąpiło wzbudzenie elektronu, tzn. po naświetleniu promieniami UV jeden z elektronów z podwójnie obsadzonego orbitalu o najwyższej energii „przeskoczył” na orbital o wyższej energii. Czy w takim przypadku (tzw. cykloaddycja fotochemiczna, w której substraty są aktywowane fotochemicznie, zamiast drogi termicznej) reakcja pomiędzy dwoma cząsteczkami etylenu, w której powstaje cyklobutan jest możliwa do przeprowadzenia?

Uzasadnij swoją odpowiedź za pomocą odpowiedniego schematu reakcji z orbitalami molekularnymi.

Uwaga: Na każdym schemacie reakcji z orbitalami molekularnymi pamiętaj o narysowaniu również wzoru strukturalnego produktu (schemat podany w zadaniu).

ZADANIE 2**Proste związki węgla – budowa elektronowa i właściwości**

W zamkniętej ampule umieszczono stechiometryczną ilość wapnia oraz grafitu i ogrzewano w temperaturze powyżej 2000°C w atmosferze argonu. W wyniku reakcji otrzymano krystaliczną sól **A** o strukturze wywodzącej się z chlorku sodu. W odróżnieniu od NaCl związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym ze względu na wydłużenie jednej z krawędzi komórki elementarnej, spowodowane niesferyczną budową anionu w soli **A**.

Na skalę przemysłową związek **A** wytwarzany jest w piecach elektrycznych z koksu i wapna palonego w tem-

peraturze powyżej 2200°C. Produkt techniczny ma barwę szarą i jest zanieczyszczony, m.in. fosforem wapnia oraz węglikiem krzemu (związek **B**). Techniczny związek **A** ulega reakcji z azotem, w wyniku której powstaje sól **C**, zawierająca w swoim składzie aniony izoelektronowe z ditlenkiem węgla(IV). Związek **C** obecnie jest używany jako nawóz sztuczny o nazwie azotniak, dostarczający do gleby azot i wapń, ale ze względu na wysoką cenę i ograniczone zastosowanie jego zużycie maleje. W przeszłości związek ten był substratem do otrzymywania amoniaku. Związek **B** jest półprzewodnikiem i jest stosowany m.in. jako materiał do wyrobu elementów grzejnych w piecach elektrycznych (tzw. sylity). Związek ten wykazuje bardzo dużą twardość zbliżoną do diamentu, dlatego stosowany jest także jako materiał szlifierski. Związek **B** występuje w kilku odmianach polimorficznych. Odmiana **b**, krystalizująca w układzie regularnym, ma sieć przestrzenną o strukturze blendy cynkowej (ZnS). Strukturę tę można wyprowadzić ze struktury diamentu – zastępując co drugi atom węgla atomem krzemu. Substancja **B** charakteryzuje się bardzo dużą odpornością na czynniki chemiczne i nie ulega hydrolizie.

W reakcji pomiędzy metalicznym potasem i grafitem, prowadzonej w atmosferze argonu w temperaturze około 300°C powstaje jonowy związek **D** o barwie brązowej. Struktura związku **D** wywodzi się z heksagonalnej odmiany grafitu, w którym jony potasu rozdzielają płaskie warstwy podsieci anionowej (dlatego też nazywany jest interkalatem grafitu). Kationy potasu zlokalizowane są w warstwach równoległych do płaszczyzny sieciowej (0 0 1) i umieszczone są na wysokości 0, ¼, ½ oraz ¾ komórki elementarnej. Związek **D** krystalizuje w układzie romboidalnym, a na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) w zakresie kątów 2θ do 30° refleksy pochodzące od tej fazy występują dla kątów 16.56°, 21.25°, 22.47°, 24.32° i 29.56°. Na podstawie wykonanego wskaźnikowania dyfraktogramu refleksom przypisano następujące wartości ($h k l$): (0 0 4), (1 1 1), (0 2 2), (1 1 3) i (1 1 5). Interkalat **D** jest bardzo reaktywny, m.in. ulega bardzo gwałtownej reakcji z wodą, w wyniku czego powstaje bezbarwny, bezwonny gaz. Z powodu bardzo dużej reaktywności związek **D** jest wykorzystywany m.in. w syntezie organicznej. Przewodność właściwa związku **D**, podobnie jak grafitu, wykazuje znaczną anizotropię. W warstwach podsieci anionowej jest bardzo wysoka (wyższa niż w warstwach czystego grafitu) i wynosi $1,1 \cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 25°C. Próbkę interkalatu **D** o masie 1,243 g poddano bardzo ostrożnej reakcji z nadmiarem wody. W wyniku zachodzącej reakcji powstały gaz zajął objętość 103 cm³ w przeliczeniu na warunki normalne.

Polecenia:

- Podaj wzory sumaryczne związków **A** oraz **C**.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji hydrolizy związku **A**. Wyjaśnij jakim reagentem w tej reakcji jest woda w myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda-Lowry'ego.

- Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną anionów obecnych w strukturze związków **A** i **C**. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorach elektronowych.
- Podaj jaką hybrydyzację można przypisać atomom krzemu oraz węgla w związku **B** i omów wiązania występujące w tym związku. Wymień czynniki odpowiedzialne za dużą twardość tej substancji.
- Zapisz zbilansowane równanie reakcji umożliwiającej otrzymanie amoniaku ze związku **C**.
- Omów wiązania i budowę przestrzenną heksagonalnej odmiany grafitu. Na podstawie budowy elektronowej wyjaśnij przyczyny dużej anizotropii przewodnictwa elektrycznego w graficie.
- Określ stechiometrię związku **D**. Odpowiedź potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Podaj zbilansowane równanie reakcji hydrolizy związku **D** zapisane w formie cząsteczkowej oraz określ jakim reagentem w tej reakcji jest ten związek.
- Wyjaśnij przyczynę większego przewodnictwa właściwego związku **D** w porównaniu do przewodnictwa grafitu.
- Wyznacz odległości pomiędzy warstwami anionów w strukturze związku **D** (wynik podaj w pikometrach).

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):
 C – 12,01; H – 1,008; O – 16,00; K – 39,10; Si – 28,09
 oraz objętość molową gazu w warunkach normalnych
 $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

ZADANIE 3

Związki organiczne o właściwościach kwasowych

Tytułowe związki najbardziej kojarzą się z kwasami karboksylowymi, jednak właściwości kwasowe wykazuje także wiele innych klas związków organicznych, które nie zawierają grupy karboksylowej. Niektóre z nich odgrywają ważną rolę zarówno w układach biologicznych jak i syntezie organicznej.

Związki organiczne **A** – **F** wykazują właściwości kwasowe w szerokim zakresie mocy ($\text{p}K_a$ od około 10 do –3), przy czym ich kwasowość rośnie od **A** do **F**, ale niekiedy różnice są niewielkie, tak jak pomiędzy **D** i **E**. Masa molaowa najbliższego z nich wynosi 122 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Związki **A** – **F** mają kilka istotnych cech wspólnych:

- Reagują z roztworem NaOH tworząc odpowiednie sole.
- Wszystkie są pochodnymi benzenu i zawierają tyle samo atomów węgla w cząsteczce.
- Z widm ¹³C NMR wynika, że we wszystkich związkach występuje po pięć nierównocennych grup atomów węgla.
- W skład ich cząsteczek wchodzi również wodór i tlen, ten ostatni w ilości od dwóch do trzech atomów, przy czym nie występują w nich mostki tlenowe.

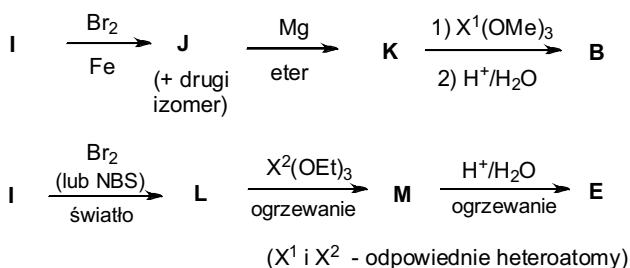
Na podstawie widm protonowych można stwierdzić, że grupy metylowe (CH₃) występują tylko w związkach **A**, **B**, **D** i **F**.

Tylko związki **A** i **C** zbudowane są z trzech pierwiastków. Pozostałe natomiast zawierają jeden atom dodatkowego pierwiastka (tzw. heteroatom), który tworzy wiązania z atomami węgla oraz tlenu. Tymi dodatkowymi pierwiastkami mogą być bor, azot, fosfor i siarka.

Związek z heteroatomem	B	D	E	F
Zawartość (% masowy) czwartego pierwiastka (heteroatomu)	7,95%	20,56%	18,02%	18,65%

W wyniku ogrzewania kwasu **C** z czynnikami odwadniającymi (np. P_2O_5) powstaje związek **G**, który następnie w obecności zasady (np. Et_3N) reaguje z **A** tworząc produkt **H** o masie molowej $228 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, zawierający 10 pików w widmie ^{13}C NMR.

Syntezę kwasów **B** - **F** można przeprowadzić wychodząc z pewnego popularnego węglowodoru **I** zawierającego $91,30\%_{\text{mas}}$ węgla. Do otrzymania związków **B** i **E** (schemat 1) użyto pochodnych typu $X(\text{OR})_3$, gdzie X oznacza odpowiednie heteroatomy. Ponadto wiadomo, że działając na kwas **F** np. PCl_5 , a następnie cynkiem można otrzymać związek **D**.



Schemat 1.

Polecenia:

- Podaj wzory sumaryczne związków **A** – **F** oraz **I**.
- Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **F**.
- Narysuj wzory strukturalne związków **G** – **M**.
- Narysuj wzór strukturalny głównego produktu monobromowania (+ Br_2) związku **H**.
- Narysuj wzór strukturalny produktu powstałego w wyniku ogrzewania związku **H** w obecności kwasu Lewisa np. TiCl_4 .
- Narysuj wzór strukturalny głównego produktu nitrowania (stęż. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) estru metylowego kwasu **C**, wiedząc że produkt tej reakcji zawiera $7,73\%_{\text{mas}}$ azotu.
- Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji związku **B** z **J** wobec katalizatora palladowego i zasady (np. K_2CO_3).
- Narysuj wzór strukturalny produktu reakcji soli sodowej kwasu **D** ze związkiem **L**. Powstaje tam również NaBr . Produkt organiczny tej reakcji jest achiralny i nie ulega hydrolizie.
- Podaj wzór strukturalny produktu reakcji związku **M**, do którego dodano wodorek sodu (1 mol), a następnie aldehyd benzoesowy.

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

C – 12,0, H – 1,0, O – 16,0 oraz B – 10,8; N – 14,0; P – 31,0, S – 32,1 i Br – 79,9.

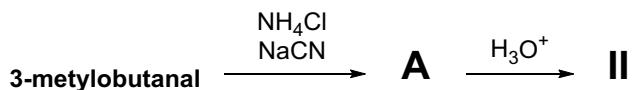
ZADANIE 4

Chemiczna zagadka – co koduje mRNA w szczepionkach na koronawirusa

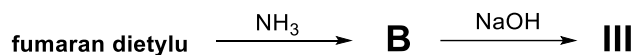
Pierwsza dopuszczona do użytku szczepionka przeciwko wirusowi SARS-CoV-2 zawiera cząsteczki informacyjnego RNA (mRNA), kodujące zmutowane białko S (ang. spike) wirusa (1259 aminokwasów). Mutacja polega na wymianie dwóch kolejnych aminokwasów **IV**–**V** w obrębie jednej 5-aminokwasowej pętli (**I**–**II**–**III**–**IV**–**V**) na aminokwasy **X**–**X**. Zapewnia to stabilizację białka w konformacji charakterystycznej dla stanu sprzed wnikięcia wirusa do komórki, co stymuluje produkcję odpowiednich przeciwciał.

Aminokwas **I** o składzie masowym 41,37% C, 8,10% H, 32,16% N oraz 18,37% O, zawiera łańcuch boczny o silnie zasadowych właściwościach, wynikających z obecności fragmentu guanidynowego ($-\text{CH}_2\text{N}_3$).

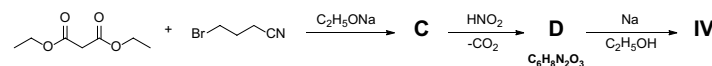
W laboratorium chemicznym aminokwas **II** można otrzymać w wyniku reakcji aldehydu izowalerianowego (3-metylobutanalu) z chlorkiem amonu i cyjankiem sodu oraz następczej hydrolizy w środowisku kwasowym.



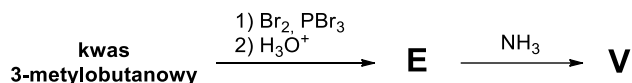
Aminokwas **III** można otrzymać poprzez katalizowaną enzymatycznie addycję Michaela amoniaku do kwasu fumarowego [(2E)-but-2-eno-1,4-dioxy – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$]. Bez udziału odpowiedniego enzymu reakcja ta przebiega z niewielką wydajnością, dlatego lepszą metodą jest reakcja gazowego amoniaku z fumaranem dietylu w temperaturze 100°C , prowadząca do cyklicznego związku **B** ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$), który po hydrolizie zasadowej (6M NaOH) tworzy sól aminokwasu **III**.



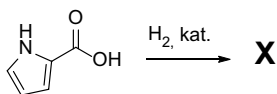
Strukturę chemiczną aminokwasu **IV** odkrył Emil Fischer na początku XX wieku wykonując jego syntezę w następującym ciągu reakcji (uwaga: metaliczny sód w etanolu jest silnym czynnikiem redukującym):



Jedną z pierwszych metod syntezy laboratoryjnej aminokwasu **V**, opracowaną ponad 150 lat temu, jest reakcja amoniaku z kwasem **E**, otrzymywanym przez bromowanie kwasu izowalerianowego (3-metylobutanowego) w obecności tribromku fosforu.



Aminokwas **X** powstaje m.in. w wyniku katalitycznego uwodornienia kwasu pirolo-2-karboksylowego.



Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne aminokwasów **I–V**, aminokwasu **X** oraz związków pośrednich **A–E**. Pomiń stereochemię asymetrycznych atomów węgla.
- Narysuj strukturę rezonansową wiązania peptydowego, która tłumaczy jego płaską geometrię.
- Narysuj wzór strukturalny dipeptydu **X-X** w dwóch różnych konfiguracjach wiązania peptydowego.
Jeśli nie zidentyfikowałeś struktury aminokwasu X, możesz narysować wzór dowolnego dipeptydu (np. z podstawnikiem R jako łańcuch boczny) – za poprawne rozwiązanie otrzymasz połowę maksymalnej liczby punktów.
- Wyjaśnij krótko, dlaczego wybrano aminokwas **X** do wywołania zmiany konformacji (kształtu) pętli białka S.
- Zapisz (za pomocą wzorów strukturalnych) równanie równowagi kwasowo-zasadowej guanidyny oraz narysuj struktury rezonansowe kationu guanidyniowego (protonowanej guanidyny).

ZADANIE 5 „LABORATORYJNE”

Analiza mieszanin gazowych

Mieszaniny gazów **M1–M3** poddano analizie. W skład mieszanin wchodzi takie gazy jak tlenek węgla(IV), tlenek węgla(II), etylen, para wodna, amoniak, metyloamina, azot, tlen, tlenek azotu(II) i tlenek azotu(IV). Każdy gaz występuje w mieszaninach tylko raz. Liczba składników w mieszaninie to trzy lub cztery.

Wiadomo, że:

- tlen i azot są w różnych mieszaninach,
- woda (para wodna) nie występuje w mieszaninie zawierającej amoniak,
- tlenki azotu nie występują z tlenkami węgla,
- składniki mieszanin nie reagują ze sobą.

Najpierw każdą z mieszanin przepuszczono przez wodę zawierającą błękit tymolowy (roztwór o barwie żółtozielonej). Po przepuszczeniu gazów roztwór nie zmienił zabarwienia dla mieszaniny **M1**, stał się niebieski dla mieszaniny **M2**, a dla mieszaniny **M3** przybrał barwę żółtą.

Z każdą z mieszanin przeprowadzono szereg następujących prób:

- Przepuszczenie mieszanin **M1** i **M3** nad białym, bezwodnym siarczanem(VI) miedzi(II).
- Wytrząsanie 100 cm³ (po próbie A) mieszanin **M1** i **M3** z 10 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³; otrzymano roztwory **R1** i **R3** do dalszych badań oraz pozostałe mieszaniny gazów **G1** i **G3**.
- Wytrząsanie 100 cm³ mieszaniny **M2** z 10 cm³ roztworu H₂SO₄ o stężeniu 0,5 mol/dm³; otrzymano roztwór **R2** do dalszych badań oraz pozostały gaz **G2**.

Wyniki tych badań podano w tabeli:

Mieszanina	A	B	C
M1	nieb	G1 50 cm ³	-
M2	-	-	G2 40 cm ³
M3	bz	G3 70 cm ³	-

bz – bez zmian

Wykonano dalsze próby:

- Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z alkalicznym roztworem pirrogalolu.
- Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z amoniakalnym roztworem chlorku miedzi(I).
- Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z roztworem siarczanu(VI) żelaza(II) w kwasie siarkowym(VI).
- Wytrząsanie **G1**, **G2** i **G3** z roztworem bromu w CCl₄.

Wyniki prób podano w tabeli:

Mieszanina	D	E	F	G
G1	bz	czerw osad	bz	odb
G2	brun	bz	bz	bz
G3	bz	bz	ziel-brun	bz

bz – bez zmian

Wykonano także eksperymenty w celu potwierdzenia składu mieszanin, poddając analizie roztwory **R1**, **R2** i **R3**. Dysponowano roztworami, umieszczonymi w sposób przypadkowy w probówkach **1 – 6**, takich substancji jak odczynnik Nesslera (alkaliczny roztwór tetrajodortęcianu potasu), jodek potasu, wodorotlenek baru, kwas sulfanilowy, kwas azotowy(V), azotan(V) srebra. Poza tym, stosowano roztwory α-naftyloaminy oraz kleiku skrobiowego.

Dokonano następujących obserwacji:

Obs. 1. Próba z roztworem błękitu tymolowego – następuje zmiana zabarwienia na niebieskie dla probówki **2** i **3**, na czerwone dla probówki **4**, dla pozostałych probówek nie nastąpiła zmiana barwy.

Obs. 2. W reakcjach krzyżowych pomiędzy probówkami **1, 2, 3, 5** i **6** otrzymano następujące rezultaty:

Nr probówki	1	2	3	5	6
1	X	bz	bz	bz	↓bia-żół
2	bz	X	bz	bz	↓żół-pom
3	bz	bz	X	bz	↓czarn-brun
5	bz	bz	bz	X	bz
6	↓bia-żół	↓żół-pom	↓czarn-brun	bz	X

bz – bez zmian

Obs. 3. Po zmieszaniu **R2** i **R3** i zakwaszeniu (probówka **4**) wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz.

Obs. 4. Dodanie roztworu z probówki **2** do **R2** powoduje wytrącenie pomarańczowego osadu.

Obs. 5. Wprowadzenie roztworu z probówki **3** do **R1** wydziela biały osad rozpuszczalny w zawartości probówki **4** z wydzieleniem bezbarwnego gazu.

Obs. 6. Wprowadzenie roztworu z probówki 6 do R1 wydziela brunatny osad, po dodaniu zawartości probówki 4 wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz.

Obs. 7. Po zmieszaniu R3 z zawartością probówki 5 i zakwaszeniu roztworem z probówki 4, a następnie dodaniu roztworu α -naftyloaminy powstaje czerwone zabarwienie.

Obs. 8. Zmieszanie R3 i zawartości probówki 1 oraz dodanie zawartości probówki 4 powoduje powstanie żółto-brunatnego zabarwienia. Zabarwienie zmienia się na granatowe po dodaniu kleiku skrobiowego.

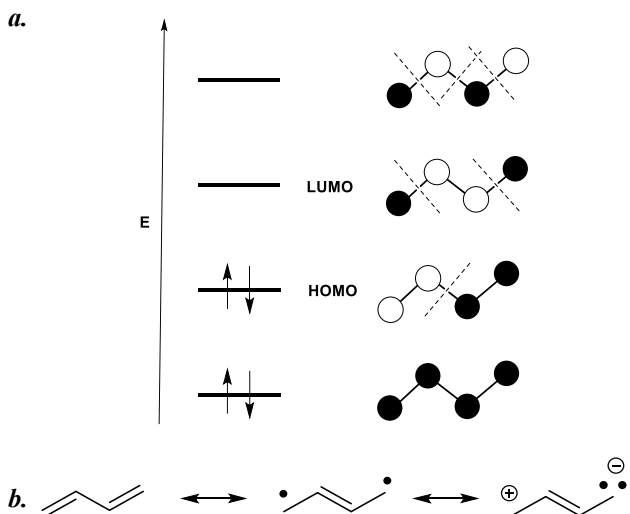
Polecenia:

- Wyjaśnij zmiany barwy roztworu błękitu tymolowego. Na podstawie próby z roztworem błękitu tymolowego zaproponuj, jakie gazy mogą wchodzić w skład poszczególnych mieszanin (pomiń gazy obojętne).
- Wyjaśnij o czym świadczy zmiana barwy siarczanu(VI) miedzi(II) w próbie A.
- Podaj, które składniki mieszanin ulegają pochłanianiu w odpowiednich roztworach w próbach B i C. Podaj równania reakcji (zapis jonowy lub cząsteczkowy) zachodzących podczas pochłaniania gazów. Jaki będzie końcowy odczyn roztworów pochłaniających?
- Które składniki w mieszaninach gazowych wykrywa się w próbach D, E, F i G? Napisz równania zachodzących reakcji. Podaj, który gaz może uzupełniać liczbę składników w mieszaninie M3?
- Zidentyfikuj substancje w probówkach 1 - 6 posiadając się odczynnikami podanymi w treści zadania oraz roztworami R1 – R3. Które składniki mieszanin gazowych potwierdza się w tych badaniach? Identyfikację skojarz z odpowiednimi obserwacjami.

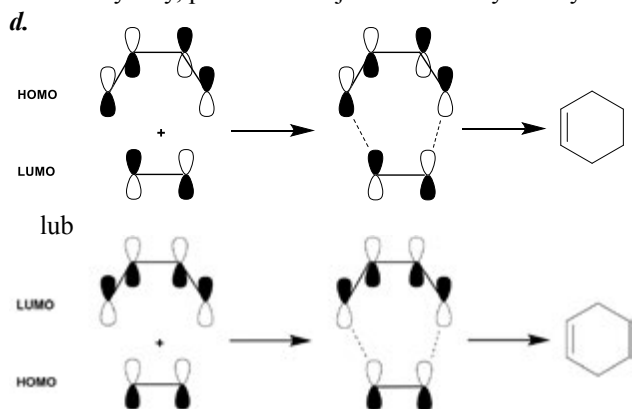
Napisz równania zachodzących reakcji (zapis jonowy lub cząsteczkowy).

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

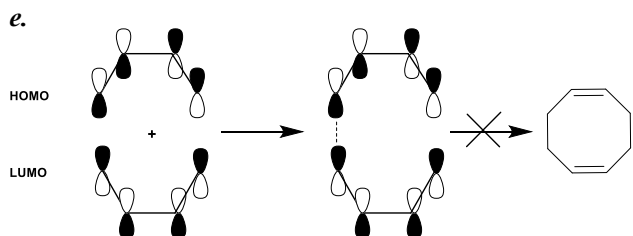
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1



c. 1,3-butadien ma zdelokalizowane elektrony, ale nie jest aromatyczny, ponieważ nie jest układem cyklicznym.

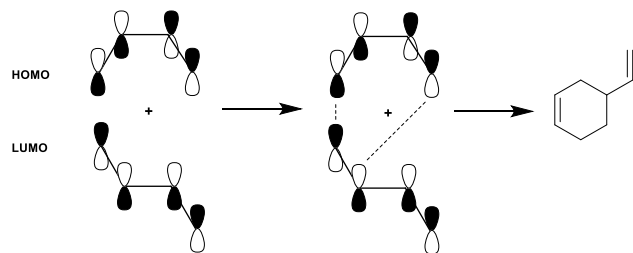


Orbitale atomowe p, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.



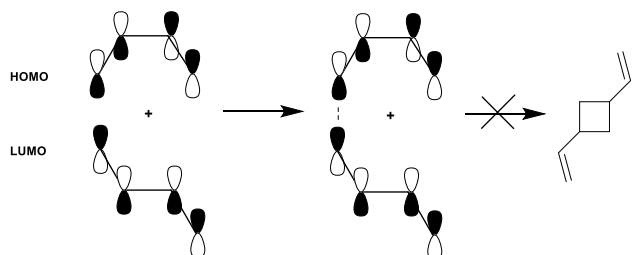
Orbitale atomowe p, tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który nie promuje tej reakcji i powoduje, że nie zachodzi ona w warunkach termicznych.

f. Pozostałe dwie możliwości cykloaddycji to addycja [4+2] oraz [2+2]. W cykloaddycji [4+2] mamy następującą sytuację:



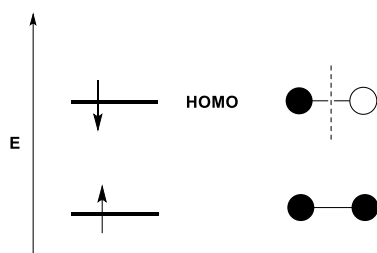
co oznacza, że możliwe jest przeprowadzenie reakcji w warunkach termicznych.

W cykloaddycji [2+2]:

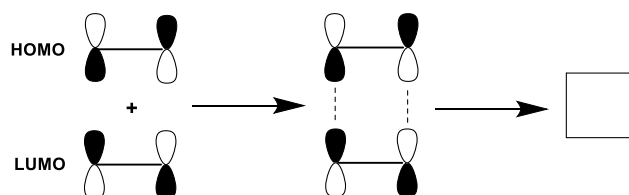


i nie jest możliwe przeprowadzenie tej reakcji w warunkach termicznych.

- g. Cząsteczka 1,2-butadienu nie ma podobnego układu orbitali molekularnych jak cząsteczka 1,3-butadienu, ponieważ jeden z jej atomów węgla ma hybrydyzację sp^3 i nie bierze udziału w delokalizacji elektronów. W związku z tym ma też inną reaktywność w reakcji cykloaddycji. Można również zauważyć, że cząsteczka 1,2-butadienu nie jest układem ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi, co prowadzi do takich samych wniosków. Kolejnym dobrym argumentem jest zauważenie, że węgiel C2 1,2-butadienu ma hybrydyzację sp , w związku z czym orbitale $2p$ tworzące wiązania π pomiędzy atomami C1-C2 oraz C2-C3 nie mogą leżeć w jednej płaszczyźnie (w rzeczywistości leżą do siebie prostopadle)
- h. Po wzbudzeniu elektronu, dla jednej cząsteczki etylenu, obsadzenie elektronami jej orbitali można przedstawić schematycznie jako:



W związku z tym schemat reakcji wygląda następująco:



Orbitale p są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję, co oznacza, że może ona zajść.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. A – CaC_2 , C – CaCN_2
- b. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{C}_2$

W myśl definicji kwasów i zasad Brønsteda–Lowry’ego kwasem jest reagent będący donorem jonu wodorowego, natomiast zasadą reagent będący akceptorem tego jonu. W powyższej reakcji cząsteczka wody pełni rolę kwasu Brønsteda, a jony węglkowe C_2^{2-} są zasadą Brønsteda.

- c. Wzory elektronowe (struktury Lewisa) anionów C_2^{2-} oraz CN_2^{2-} :



Anion związku A

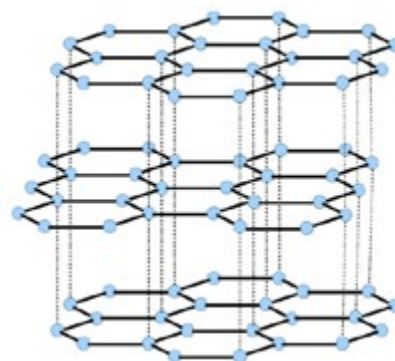
Anion związku C

Anion CN_2^{2-} ma budowę liniową, a atomowi węgla można przypisać hybrydyzację sp (analog CO_2), co przedstawia poniższy rysunek:



- d. W węgliku krzemu (związek B – SiC) każdy atom węgla otoczony jest tetraedrycznie przez cztery atomy krzemu, zatem należy mu przypisać hybrydyzację sp^3 (taką samą koordynację – hybrydyzację będzie miał każdy atom krzemu). Wiązanie między C a Si tworzy się w wyniku utworzenia orbitali molekularnych typu σ powstających z nałożenia się zhybrydowanych orbitali sp^3 węgla i krzemu. Duża energia wiązania Si–C oraz utworzona przez nie sieć przestrzenna (3D) determinuje dużą energię sieci krystalicznej, co przyczynia się do dużej twardości węglika krzemu.
- e. $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$

- f. Grafit heksagonalny składa się z płaskich warstw, w których atomy węgla tworzą regularne sześciokąty. Odległości pomiędzy atomami węgla w warstwie są krótkie (wynoszą 142 pm), natomiast odległości pomiędzy warstwami są znacznie dłuższe (wynoszą 335 pm).



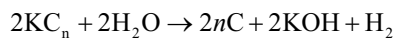
W odmianie heksagonalnej grafitu warstwy ułożone są zgodnie ze schematem ABAB, natomiast w odmianie romboedrycznej warstwy ułożone są w sekwencji ABCABC.

Wiązania między atomami węgla w warstwie powstają w wyniku nałożenia się dwóch zhybrydowanych orbitali atomowych sp^2 i utworzenia wiążącego orbitalu molekularnego typu σ , który obsadzają elektrony pochodzące od dwóch atomów węgla. Natomiast niezhybrydowane orbitale atomowe p (skierowane prostopadle do warstwy) tworzą orbitale molekularne typu π . Elektrony obsadzające te orbitale tworzą układ elektronów zdelokalizowanych, nadający półmetaliczne właściwości grafitowi. Przewodność elektryczna w kierunku równoległym do płaszczyzn jest bardzo duża, ale spada wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na przewodnictwo zbliżone do metalicznego (w tym kierunku). Przewodnictwo prostopadłe do płaszczyzn jest niskie i rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co oznacza, że grafit jest półprzewodnikiem w tym kierunku. Obserwowana bardzo duża anizotropia przewodnictwa jest związana z obecnością ruchliwych elektronów jedynie w obsadzonym połowicznie paśmie przewodnictwa utworzonym z orbitali π .

Między warstwami działają jedynie słabe siły van der Waalsa, co przyczynia się do dużej twardości grafitu w kierunku równoległym do warstw oraz jego małej twardości.

- g. Grafit ze względu na niezapełnione całkowicie orbitale π wykazuje właściwości utleniające i w wyniku reakcji z silnymi reduktorami (np. metalicznym potasem) ulega

redukcji do anionu o wzorze ogólnym C_n^- . W wyniku reakcji grafitu z metalicznym potasem powstaje sól **D** o wzorze ogólnym KC_n , która ulega gwałtownej hydrolizie z wydzielaniem wodoru, zgodnie z równaniem reakcji:



Na podstawie objętości wydzielonego wodoru (w warunkach normalnych) i uwzględniając stechiometrię reakcji możemy obliczyć, ile moli związku **D** użyto do reakcji:

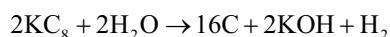
$$n_D = \frac{2 \cdot V_{H_2}}{V_m} = \frac{2 \cdot 103}{22,41 \cdot 10^3} = 9,19 \text{ mmol}$$

Zatem masa molowa związku **D** wynosi:

$$M_D = \frac{m_D}{n_D} = \frac{1,243}{9,19 \cdot 10^{-3}} \approx 135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

co odpowiada wzorowi KC_8 – związek **D**.

h. Reakcja hydrolizy związku **D** zachodzi zgodnie z równaniem:

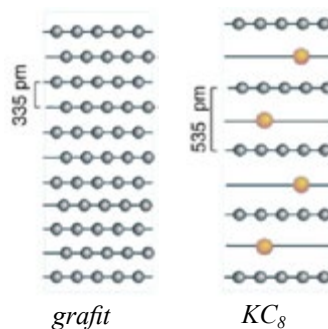


Aniony C_8^- związku **D** pełnią rolę reduktora i ulegają utlenieniu do grafitu.

i. Atomy potasu redukują grafity, oddając swój elektron walencyjny do orbitali π grafitu, w wyniku czego tworzą się warstwy naładowane ujemnie (C_8^-), a powstałe jony K^+ lokują się pomiędzy warstwami węglowymi. Dodatkowo, zdelokalizowane elektrony w paśmie π powodują wzrost przewodności w fazie KC_8 , w porównaniu do czystego grafitu.

W wyniku reakcji potasu z grafitem można uzyskać sole o różnej stechiometrii – KC_8 , KC_{16} , KC_{36} (w zależności

od ilości użytego metalu i warunków reakcji), a ich struktura związana jest z wbudowywaniem jonów potasu pomiędzy każdą warstwę grafitową (KC_8), lub na przykład co trzecią (KC_{36}), itp.



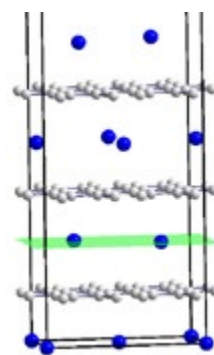
j. Kationy potasu w interkalacie **D** zlokalizowane są w warstwach równoległych do płaszczyzny sieciowej (0 0 1) i umieszczone są na wysokości 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oraz $\frac{3}{4}$ komórki elementarnej, zatem warstwy anionów C_8^- zlokalizowane są pomiędzy nimi i leżą na wysokości $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$ oraz $\frac{7}{8}$, a zatem odległość pomiędzy warstwami anionów C_8^- (jak i warstwami kationów potasu) równa jest $\frac{1}{4}$ parametru c komórki elementarnej, co odpowiada również odległości między-płaszczyznowej (d_{hkl}) opisaney wskaźnikami Millera (0 0 4). Kąt dyfrakcji 2θ pomiędzy wiązką padającą a wiązką „odbity” związany jest z odległością międzypłaszczyznową równaniem Wulfa-Braggów:

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

Zatem:

$$d_{004} = \frac{1,5406}{2 \cdot \sin(16,56/2)} = 5,35 \text{ \AA} = 535 \text{ pm}$$

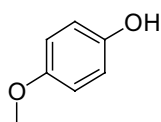
Wartość ta jest równoważna odległościom pomiędzy warstwami C_8^- w strukturze interkalatu **D**.



ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

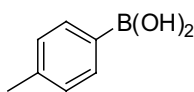
a. A $C_7H_8O_2$ B $C_7H_9O_2B$ C $C_7H_6O_2$ D $C_7H_8O_2S$ E $C_7H_9O_3P$ F $C_7H_8O_3S$ I C_7H_8

b.



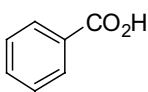
A
(*p*-metoksyfenol)

$pK_a = 10,2$
($M = 124,0$)



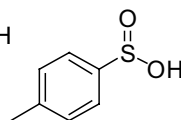
B
(kwas *p*-tolueno-boronowy)

$pK_{a1} = \text{ok } 9$
($M = 135,8$)



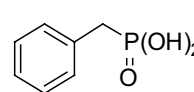
C
(kwas benzoesowy)

$pK_a = 4,2$
($M = 122,0$)



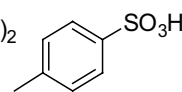
D
(kwas *p*-tolueno-sulfonowy)

$pK_a = 2,8$
($M = 156,1$)



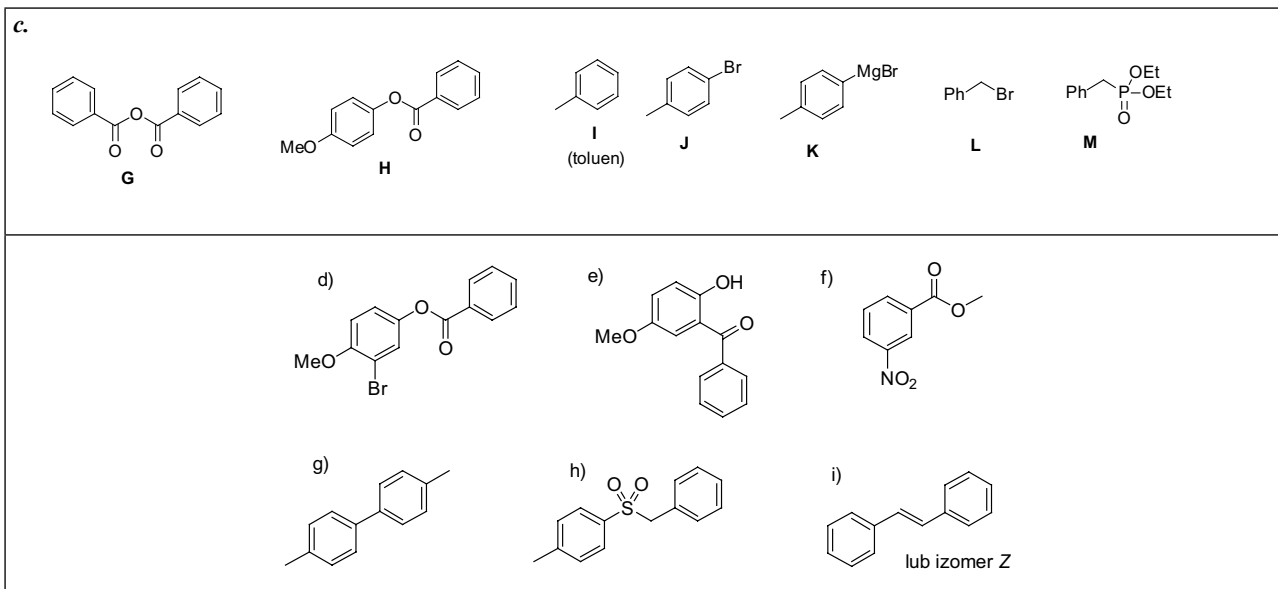
E
(kwas benzylo-fosfonowy)

$pK_{a1} = \text{ok } 2,5$
($M = 172,0$)

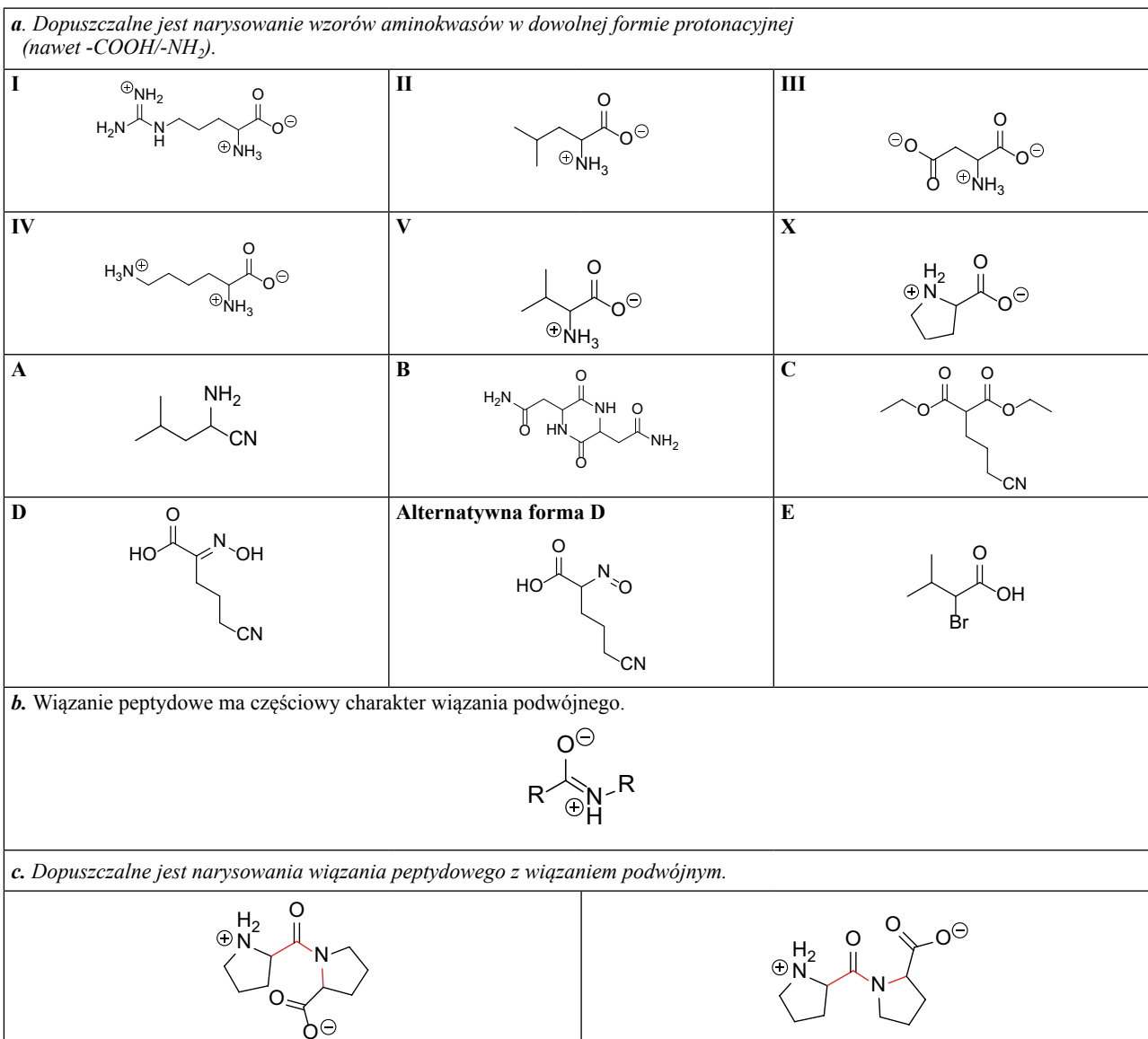


F
(kwas *p*-tolueno-sulfonowy)

$pK_a = -2,8$
($M = 172,1$)



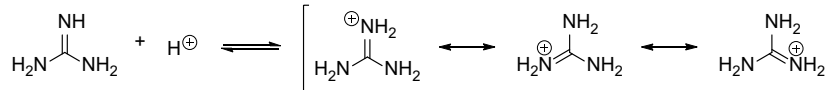
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4



d. Prolina jest jedynym kanonicznym (kodowanym) aminokwasem cyklicznym.

Taka budowa powoduje uszczywnienie fragmentu łańcucha polipeptydowego i zaburzenie jego struktury drugorzędowej, a więc kształtu łańcucha głównego.

e.



Rozwiązanie zadania 5 – „laboratoryjnego”

Przykładowy skład mieszanin gazowych oraz rozmieszczenie substancji w probówkach **1-6**.

M1	CO, CO ₂ , C ₂ H ₄ , H ₂ O
M2	NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , O ₂
M3	NO, NO ₂ , N ₂

Nr probówki	Zawartość	Nr probówki	Zawartość
1	Jodek potasu	4	Kwas azotowy(V)
2	Odczynnik Nesslera	5	Kwas sulfanilowy
3	Wodorotlenek baru	6	Azotan(V) srebra

- a. Zmiana barwy roztworu błękitu tymolowego na niebieski wskazuje na alkaliczny charakter gazów w mieszaninie **M2**. Brak zmiany barwy świadczy o obojętnym, lub bardzo słabo kwaśnym charakterze gazów (CO₂) w mieszaninie **M1**. Zmiana zabarwienia na żółto sugeruje, że mieszanina **M3** ma charakter kwasowy. Przepuszczalny skład mieszanin gazowych:

M1	CO ₂ , CO?
M2	NH ₃ , CH ₃ NH ₂
M3	NO?, NO ₂

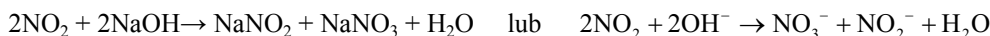
- b. Zmiana zabarwienia siarczanu(VI) miedzi(II) w próbce A wskazuje, że w skład mieszaniny **M1** wchodzi para wodna. Biały CuSO₄ zmienia się na niebieski CuSO₄·5H₂O.
 c. W próbce B do roztworu wodorotlenku sodu przechodzi CO₂ z mieszaniny **M1** oraz NO₂ i NO z mieszaniny **M3**. Równania zachodzących reakcji:



Liczba milimoli NaOH (10 x 1 mmol/cm³ = 10 mmol) jest znacznie większa niż dwukrotna liczba milimoli CO₂ (2 x 50 cm³/22,4 mmol/cm³ = 4,48 mmol), stąd nie powstaje wodorowęglan sodu. Odczyn roztworu jest mocno zasadowy (5,5 mmol NaOH).



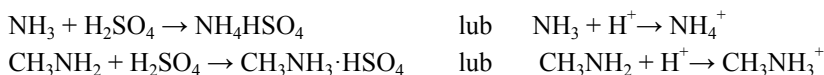
Przy nadmiarze molowym NO₂ w stosunku do NO zachodziłaby reakcja:



Liczba milimoli NaOH (10 x 1 mmol/cm³ = 10 mmol) jest znacznie większa niż dwukrotna liczba milimoli NO₂ i NO (2 x 30 cm³/22,4 mmol/cm³ = 2,68 mmol), stąd odczyn roztworu mocno zasadowy (7,3 mmol NaOH).

W próbce C w roztworze kwasu siarkowego(VI) są pochłaniane NH₃ i CH₃NH₂

Równania zachodzących reakcji:

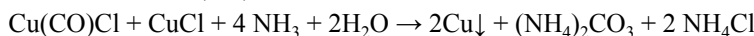
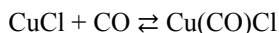


Liczba milimoli H₂SO₄ (10 x 0,5 mmol/cm³ = 5 mmol) jest wystarczająca do pochłonięcia NH₃ i CH₃NH₂ (60 cm³/22,4 mmol/cm³ = 2,68 mmol), odczyn roztworu kwasowy (2,3 mmol H₂SO₄).

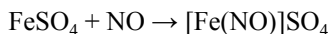
- d. Wyniki obserwacji D wskazują na obecność tlenu w mieszaninie **M2**.



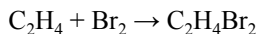
Wyniki obserwacji E wskazują na obecność tlenku węgla w mieszaninie **M1**.



Wyniki obserwacji F wskazują na obecność tlenku azotu w mieszaninie **M3**.



Wyniki obserwacji G wskazują na obecność etylenu w mieszaninie **M1**.



Wyniki poprzednich obserwacji wskazują także na obecność azotu w mieszaninie **M3** (trzeci składnik).

e. Na podstawie obserwacji 1–8 można zaproponować rozmieszczenie substancji w probówkach 1–6:

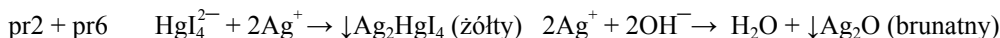
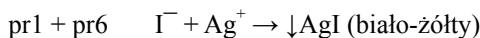
Nr próbówki	Zawartość	Nr próbówki	Zawartość
1	Jodek potasu	4	Kwas azotowy(V)
2	Odczynnik Nesslera	5	Kwas sulfanilowy
3	Wodorotlenek baru	6	Azotan(V) srebra

Uzasadnienie:

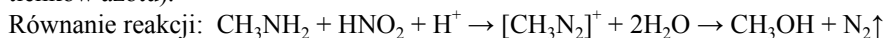
Obs. 1. Jednoznacznie określa umiejscowienie kwasu azotowego(V) w próbówce **4**. W probówkach **2** i **3** może być odczynnik Nesslera lub wodorotlenek baru.

Obs. 2. Wynik reakcji krzyżowych wskazuje jednoznacznie na obecność roztworu KI w próbówce **1**, roztworu AgNO₃ w próbówce **6** i kwasu sulfanilowego w próbówce **5**. Poza tym roztwór w próbówce **2** zawiera prawdopodobnie tetrajodortęcian(II) potasu, a w próbówce **3** wodorotlenek baru.

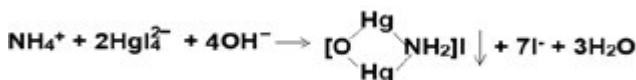
Równania reakcji:



Obs. 3. Bezbarwnym, bezwonnym gazem może być azot, powstały wskutek reakcji pierwszorzędowej aminy alifatycznej z kwasem azotowym(III), co wskazywałoby na to, że w **M2** jest CH₃NH₂, a w **M3** tlenek azotu(IV) (lub mieszanina tlenków azotu).



Obs. 4. Wynik reakcji wskazuje jednoznacznie na obecność jonów amonowych w **R2** (amoniaku w **M2**) i odczynnika Nesslera w próbówce **2**.



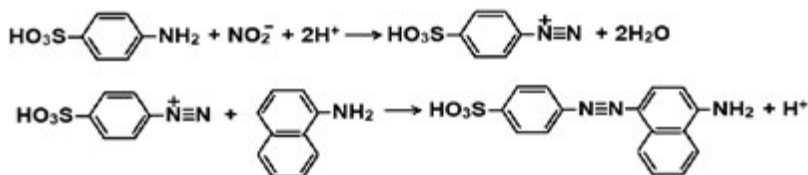
Obs. 5. Biały osad jest węglanem baru, rozpuszczalnym w HNO₃ (próbówka **4**) z wydzieleniem CO₂, co potwierdza obecność CO₂ w **M1** i roztworu wodorotlenku baru w próbówce **3**.



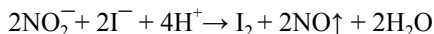
Obs. 6. Brunatny osad jest mieszaniną węglanu srebra (jony węglanowe w **R1**) i tlenku srebra (alkaliczny odczyn roztworu powoduje strącanie i rozkład wodorotlenku srebra), wydzielający się gaz to tlenek węgla(IV) z rozkładu Ag₂CO₃. Osad jest rozpuszczalny w HNO₃ (próbówka **4**)



Obs.7. Probówka **5** zawiera kwas sulfanilowy, który ulega diazowaniu z niewielką ilością **R3** (zawierającym jony azotanowe(III) w środowisku kwasowym (próbówka **4**). Utworzona sól diazoniowa sprzęga się z α-naftyloaminą, z utworzeniem czerwonego barwnika azowego. Mieszanka **M3** zawiera tlenek azotu(IV) (lub wraz z NO), a próbówka **5** kwas sulfanilowy.



Obs. 8. Żółtobrunatne zabarwienie pochodzi od jodu, który powstaje po utlenieniu jonów jodkowych jonami azotanowymi(III). Jod z kleikiem skrobiowym daje granatowe zabarwienie. Potwierdza to obecność jodku potasu w próbówce **1** oraz tlenku azotu(IV) (lub mieszaniny tlenków azotu) w **M3**.



Ad a. Wyjaśnienie zmian barwy roztworu błękitu tymolowego. Propozycja składu poszczególnych mieszanin (bez gazów obojętnych)

Zmiany barwy roztworu błękitu tymolowego:

Zmiana barwy roztworu błękitu tymolowego na niebieski wskazuje na alkaliczny charakter gazów w mieszaninie **M2**. Brak zmiany barwy świadczy o obojętnym lub słabym, jeżeli chodzi o reakcje kwasowo-zasadowe charakterze gazów w mieszaninie **M1**. Zmiana zabarwienia na żółto sugeruje, że mieszanina **M3** ma charakter kwasowy.

Przypuszczalny skład mieszaniny **M1**: CO_2 , CO ?

Przypuszczalny skład mieszaniny **M2**: NH_3 , CH_3NH_2

Przypuszczalny skład mieszaniny **M3**: NO_2 , NO ?

Ad b. Zmiana barwy siarczanu(VI) miedzi(II) w próbce A

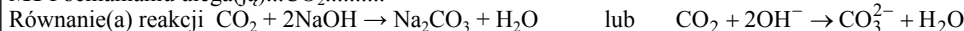
Zmiana zabarwienia siarczanu(VI) miedzi(II) w próbce A wskazuje, że w skład mieszaniny

M1 wchodzi para wodna. Biały CuSO_4 zmienia się na niebieski $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ad c. Składniki mieszanin ulegające pochłanianiu w próbach B i C. Równania reakcji zachodzących podczas pochłaniania gazów

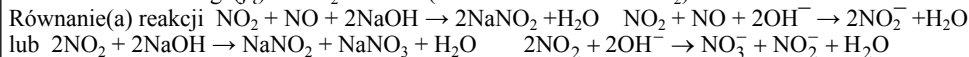
Próba B (pochłanianie w roztworze NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3)

M1 Pochłanianiu ulega(ją)... CO_2



Odczyn roztworu mocno zasadowy (5,5 mmol NaOH)

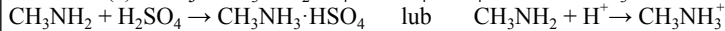
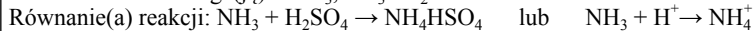
M3 Pochłanianiu ulega(ją)..... NO_2 i NO(NO równomolowo z NO_2).



Odczyn roztworu mocno zasadowy (7,3 mmol NaOH)

Próba C (pochłanianie w...roztworze kwasu siarkowego o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$.)

M2 Pochłanianiu ulega(ją).... NH_3 , CH_3NH_2



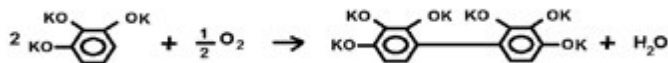
Odczyn roztworu kwasowy (2,3 mmol H_2SO_4)

Ad d. Składniki mieszanin ulegające pochłanianiu w próbach D, E, F i G. Równania reakcji zachodzących podczas pochłaniania gazów

Próba D (pochłanianie w...alkalicznym roztworze pirogalolu.)

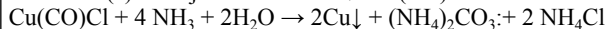
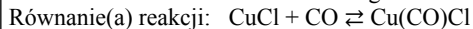
Mieszanina **M2**..... Pochłanianiu ulega...tlen.....

Równanie(a) reakcji



Próba E (pochłanianie w. amoniakalnym roztworze chlorku miedzi(I).)

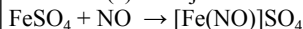
Mieszanina **M1**..... Pochłanianiu ulega...tlenek węgla(II).....



Próba F (pochłanianie w. roztworze siarczanu(VI) żelaza(II) z kwasem siarkowym(VI).)

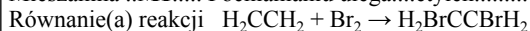
Mieszanina **M3**..... Pochłanianiu ulega...tlenek azotu(II).....

Równanie(a) reakcji



Próba G (pochłanianie w...roztworze bromu w tetrachlorku węgla..)

Mieszanina **M1**..... Pochłanianiu ulega...etylen.....



Uzupełnieniem w mieszaninie **M3** (trzeci składnik) jest azot

Ad e. Identyfikacja substancji z próbek 1-6 (równania reakcji tylko z prób krzyżowych)		
Nr pr	wykryto	Uzasadnienie, równania reakcji
1	KI	Odczyn roztw... obojętny.. $pr1 + pr6 \quad I^- + Ag^+ \rightarrow \downarrow AgI \text{ (żółty)}$
2	$K_2[HgI_4]$	Odczyn roztw... mocno alkaliczny..... $pr2 + pr6 \quad HgI_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow \downarrow Ag_2HgI_4 \text{ (żółty)}$ $2OH^- + 2Ag^+ \rightarrow H_2O + \downarrow Ag_2O \text{ (brunatny)}$
3	$Ba(OH)_2$	Odczyn roztw... alkaliczny..... $pr3 + pr6 \quad 2OH^- + 2Ag^+ \rightarrow \downarrow 2AgOH \rightarrow H_2O + \downarrow Ag_2O \text{ (czarno-brunatny)}$
4	HNO_3	Odczyn roztw... mocno kwasowy..... (po dodaniu pr.4 do zmieszanych pr. 3 i 6) $\downarrow Ag_2O + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2O$
5	kwas sulfanilowy	Odczyn roztw... słabo kwasowy (oboj)... brak reakcji
6	$AgNO_3$	Odczyn roztw... obojętny..... $+ R1 + pr.4 \quad 2Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3 \downarrow \quad Ag_2CO_3 \downarrow + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2O + CO_2$
ad e. cd. Wnioski z obserwacji 1 - 8. Równania zachodzących reakcji (bez prób krzyżowych)		
Obs. 1. Jednoznacznie określa umiejscowienie kwasu azotowego(V) w próbce 4- odczyn silnie kwasowy. W próbce 2 i 3 mogą być odczynnik Nesslera lub wodorotlenek baru - odczyn alkaliczny.		
Obs. 2. Wynik reakcji krzyżowych wskazuje jednoznacznie na obecność roztworu KI w próbce 1, roztworu $AgNO_3$ w próbce 6 i kwasu sulfanilowego w próbce 5. Poza tym, roztwór w próbce 2 zawiera jony tetrajodortęcianowe(II), strącony osad nierozp. w HNO_3 , a w próbce 3 strącony z $AgNO_3$ osad rozpuszcza się w HNO_3 (próbówka 4).		
Obs. 3. Bezbarwnym, bezwonnym gazem może być azot, powstały wskutek reakcji pierwszorzędowej aminy alifatycznej z kwasem azotowym(III), co wskazywałoby że w M2 jest CH_3NH_2 a w M3 tlenek azotu(IV) (lub wraz z NO). $CH_3NH_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow [CH_3N_2]^+ + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + N_2 \uparrow$		
$CH_3NH_2 \xrightarrow{HONO} [CH_3N \equiv N]^+ \xrightarrow{H_2O} CH_3OH + N_2 \uparrow$		
Obs. 4. Wynik reakcji wskazuje jednoznacznie na obecność jonów amonowych w R2 (amoniaku w M2) i odczynnika Nesslera w próbce 2.		
$NH_4^+ + 2HgI_4^{2-} + 4OH^- \rightarrow [O \begin{array}{c} Hg \\ \\ NH_2 \end{array}] \downarrow + 7I^- + 3H_2O$		
Obs. 5. Biały osad jest węglanem baru, rozpuszczalnym w HNO_3 (próbówka 5) z wydzieleniem CO_2 , co potwierdza obecność CO_2 w M1 i roztworu wodorotlenku baru w próbce 3.		
$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow \downarrow BaCO_3 \quad \downarrow BaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + CO_2 \uparrow + H_2O$		
Obs. 6. Brunatny osad jest mieszaniną węglanu srebra (jony węglanowe w R1) i tlenku srebra (alkaliczny odczyn roztworu powoduje strącanie i rozkład wodorotlenku srebra), wydzielający się gaz to ditlenek węgla z rozkładu Ag_2CO_3 . Osad jest rozpuszczalny w HNO_3 (próbówka 4)		
$2Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3 \downarrow \quad Ag_2CO_3 \downarrow \rightarrow Ag_2O \downarrow + CO_2 \uparrow \quad Ag_2O \downarrow + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2O$		
Obs. 7. Probówka 5 zawiera kwas sulfanilowy, który ulega diazowaniu z R3 (zawierającym jony azotanowe(III)) i po zakwaszeniu (pr.4). Utworzona sól diazoniowa sprzęga się z α -naftyloaminą z utworzeniem czerwonego barwnika azowego. Mieszanina M3 zawiera NO_2 (lub mieszaninę z NO), a próbówka 5 kwas sulfanilowy.		
$HO_2S-C_6H_4-NH_2 + NO_2^- + 2H^+ \rightarrow HO_2S-C_6H_4-N \equiv N^+ + 2H_2O \quad HO_2S-C_6H_4-N \equiv N^+ + \text{Naph-NH}_2 \rightarrow HO_2S-C_6H_4-N=N-Naph-NH_2 + H^+$		
Obs. 8. Żółtobrunatne zabarwienie pochodzi od jodu, który powstaje po utlenieniu jonów jodkowych jonami azotanowymi(III). Jod z kleikiem skrobiowym daje granatowe zabarwienie. Potwierdza to obecność jodku potasu w próbce 1 oraz tlenku azotu(IV) (lub wraz z NO) w M3 .		
$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow I_2 + 2NO \uparrow + 2H_2O$		

Autorzy zadań: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski, zadanie 3 – Piotr Kwiatkowski, zadanie 4 – Marcin Warmiński, zadanie 5 – Stanisław Kuś.

Przykładowy arkusz maturalny

Jadwiga Stachowicz, Urszula Głaszcz

Przygotowany arkusz maturalny zawiera zadania z zakresu rozszerzonego z podstawy programowej dla uczniów szkół ponadgimnazjalnych. Przy każdym zadaniu zostały podane numery wymagań ogólnych (I, II, III) i szczegółowych. W prezentowanym arkuszu dominują zadania otwarte, które sprawdzają umiejętność rozumowania, argumentowania, projektowania doświadczeń i wyciągania poprawnych wniosków. Do wszystkich zadań podano propozycje odpowiedzi.

Zadanie 1. (1 pkt) [I, II], R – 2.2; 2.5

Na podstawie konfiguracji elektronowej atomów X i Y wiadomo, że:

- elektrony atomów X i Y są rozmieszczone w czterech powłokach elektronowych,
- atomy X i Y mają na ostatniej powłoce 1 niesparowany elektron i mogą występować w związkach chemicznych jako jednododatnie kationy,
- elektrony walencyjne pierwiastka Y rozmieszczone są na dwóch podpowłokach elektronowych,
- liczba atomowa pierwiastka Y jest większa od liczby atomowej pierwiastka X.

Podaj nazwy pierwiastków X i Y oraz pełną podpowłokową konfigurację elektronową jonu Y^+ .

Nazwa pierwiastka X

Nazwa pierwiastka Y

Konfiguracja elektronowa jonu Y^+

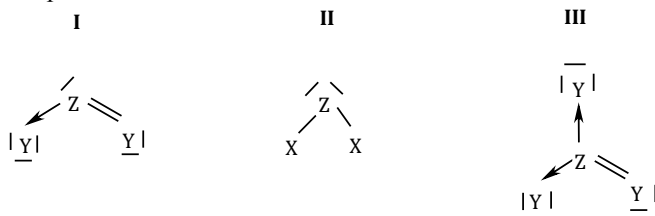
Zadanie 2. (1 pkt) [I, II], R – 2.2

Na podstawie układu okresowego oceń prawdziwość poniższych zdań wpisując P jeśli informacja jest prawdziwa, albo F jeśli informacja jest fałszywa.

Zadanie	P/ F
Rdzenie atomowe pierwiastków 2 grupy układu okresowego mają taki sam ładunek	
Rdzenie atomowe pierwiastków drugiego okresu zawierają taką samą liczbę elektronów	
Tylko dwa pierwiastki nie posiadają w rdzeniach atomowych elektronów	

Zadanie 3. (2 pkt) [I, II], R – 2.5; 3.4; 3.5

Poniżej przedstawiono (bez uwzględnienia kształtu cząsteczki) wzory elektronowe cząsteczek tworzonych przez pierwiastek Z.



a) Na podstawie budowy elektronowej cząsteczek określ liczbę elektronów walencyjnych atomu Z oraz nazwy pierwiastków X i Y, które mogą wchodzić w skład tych cząsteczek.

Liczba elektronów walencyjnych:

Nazwa pierwiastka X

Nazwa pierwiastka Y

b) Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno właściwe określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Pierwiastek Z występuje na najwyższym stopniu utlenienia w cząsteczce (I / II / III). W cząsteczce związku II pierwiastek Z posiada stopień utlenienia (-II, II, IV, VI). Orbitalom walencyjnym atomu centralnego w cząsteczce I przypisuje się hybrydyzację typu (sp / sp^2 / sp^3), a w cząsteczce II przypisuje się hybrydyzację typu (sp / sp^2 / sp^3). Cząsteczka przedstawiona wzorem III ma moment dipolowy (równy 0 / różny od 0).

Zadanie 4. [I, II], R – 2.5; 7.3

W wysokiej temperaturze lit reaguje z tlenem i azotem tworząc odpowiednio tlenek litu (Li_2O) i azotek litu (Li_3N). Obydwa związki wprowadzone do wody tworzą roztwór o odczynie zasadowym.

Zadanie 4.1. (1 pkt)

Napisz cząsteczkowe równanie reakcji azotku litu z wodą, wiedząc że drugim produktem reakcji jest gaz o charakterystycznym zapachu.

Równanie reakcji:

Zadanie 4.2. (1 pkt)

Aniony pierwiastków tworzących sieć krystaliczną tlenku i azotku litu mają identyczną konfigurację elektronową.

Oceń czy promień anionu tlenkowego jest w stosunku do promienia jonu azotkowego (mniejszy / większy / taki sam). Odpowiedź uzasadnij.

Promień anionu tlenkowego jest w stosunku do promienia jonu azotkowego mniejszy / większy / taki sam; ponieważ

Zadanie 5. (2 pkt) [III], R – 4.9; 5.6; 5.7

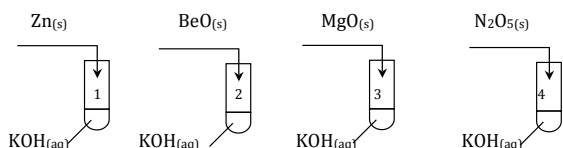
W wodnym roztworze słabego kwasu jednoprotonowego o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ liczba jonów OH^- w 100 cm^3 wynosi $6,02 \cdot 10^{13}$. Oblicz pH roztworu i stałą dysocjacji tego kwasu, w temp. 298,15 K.

Zadanie 6. (2 pkt) [III], R – 5.7; 5.8

Do 25 cm³ roztworu HCOOH o stężeniu 0,4 mol/dm³ dodano 19,6 cm³ roztworu NaOH o stężeniu 2% i gęstości 1,02 g/cm³. Jaki odczyn będzie miał roztwór? Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami.

Zadanie 7. [III], R – 7.3; 8.9; 8.10

Przeprowadzono 4 doświadczenia z użyciem **stężonego roztworu** wodorotlenku potasu. Schemat doświadczeń przedstawiono poniżej.



Stosunek molowy dodanych substancji do KOH wynosi 1 : 2.

Zadanie 7.1. (2 pkt)

W każdym zdaniu podkreśl właściwą odpowiedź.

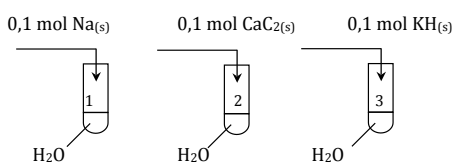
- a) Podczas reakcji wodorotlenku potasu z tlenkiem azotu(V), stopień utlenienia atomu azotu (**zmienia się / nie zmienia się**). Związek będący produktem reakcji w probówce 4 (**ulega / nie ulega**) hydrolizie, a odczyn otrzymanego roztworu jest (**obojętny / kwaśny / zasadowy**).
- b) W doświadczeniu zachodzącym w probówce 1 (**obserwuje się / nie obserwuje się**) wydzielania pęcherzyków gazu. Substancje stałe wprowadzone do stężonego roztworu wodorotlenku potasu ulegają rozтворzeniu w probówkach (**1 / 2/ 3/ 4**).

Zadanie 7.2. (1 pkt)

Napisz w formie jonowej skróconej równanie reakcji tlenku berylu z wodorotlenkiem potasu wiedząc, że tworzy się jon kompleksowy o liczbie koordynacyjnej 4.

Zadanie 8. (2 pkt) [II, III], R – 7.1; 8.3

Przeprowadzono doświadczenia zilustrowane na poniższym schemacie.



Doświadczenia zakończono, gdy wszystkie wprowadzone substancje przereagowały całkowicie.

- a) Przeanalizuj powyższe doświadczenia i zakreśl słowo „Prawda” jeżeli zdanie umieszczone obok jest prawdziwe, lub „Fałsz”, jeżeli jest fałszywe.

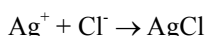
We wszystkich probówkach wydzielił się palny gaz	Prawda	Fałsz
Objętości wydzielonego gazu w probówkach 1 i 3 były jednakowe	Prawda	Fałsz
Tylko w dwóch probówkach odczyn po reakcji był zasadowy	Prawda	Fałsz

- b) Napisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji zachodzące w probówce numer 2.

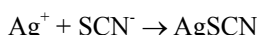
Równanie reakcji:

Zadanie 9. (2 pkt) [III], R – 1.6, 5.2

Próbkę o masie 0,256 g zawierającą mieszaninę chlorku sodu i chlorku potasu rozpuszczono w wodzie i następnie dodano 50 cm³ roztworu azotanu(V) srebra o stężeniu 0,1 mol/dm³. Zaszła wówczas reakcja:



Nadmiar AgNO₃ odmiareczkowano używając 25 cm³ roztworu NH₄SCN o stężeniu 0,04 mol/dm³ zgodnie z równaniem:



Oblicz skład wyjściowej mieszaniny w procentach masowych z dokładnością do liczb całkowitych. Przyjmij, że obie reakcje przebiegły z wydajnością równą 100%.

Zadanie 10. (2 pkt) [I, II], R – 4.1

Badano szybkość reakcji: C + D ⇌ A + B.

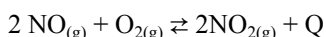
Szybkość tej reakcji w temperaturze T opisywana jest przez równanie kinetyczne:

$$v = k [\text{C}] \cdot [\text{D}].$$

Obliczyć wartość stałej szybkości reakcji w tej temperaturze wiedząc, że początkowa szybkość reakcji wynosi 3,1 · 10⁻³ mol · dm⁻³ · s⁻¹, a początkowe stężenia reagentów C i D wynoszą odpowiednio: 0,48 mol · dm⁻³ i 0,23 mol · dm⁻³. Wynik podaj z właściwą jednostką z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku.

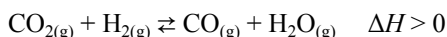
Zadanie 11. (2 pkt) [III], R – 4.6; 4.7

Reakcja utleniania tlenku azotu(II) zachodzi według równania:



Do reaktora o objętości 1 dm³ wprowadzono 3 mole substratów stosując 100% molowy nadmiar tlenu. Po czasie t ustalili się stan równowagi i stężenie NO wynosiło 0,5 mol/dm³. Oblicz stężenia pozostałych reagentów w stanie równowagi.

Zadanie 12. (1 pkt) [III], R – 4.4; 4.7



Uzupełnij poniższe zdania. Wybierz i zaznacz jedno właściwe określenie spośród podanych w każdym nawiasie.

Reakcja redukcji tlenku węgla(IV) jest reakcją (**endotermiczną / egzotermiczną**), o czym świadczy (**dodatnia / ujemna**) wartość ΔH. Powyższa reakcja ma tym większą wydajność, w im (**niższej / wyższej**) temperaturze jest prowadzona. Zmniejszenie objętości układu reakcyjnego (**wpłyne / nie wpłyne**) na wydajność reakcji równowagowej.

Zadanie 13 [II, III], R – 6.1; 7.7

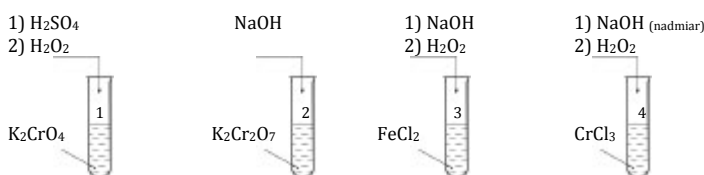
Wartość potencjału standardowego dla układu utleniacz / forma zredukowana jest liczbową miarą zdolności utleniających i redukcyjnych danej drobin. Im wyższy potencjał redoks, tym silniejszym utleniaczem jest forma utleniona i tym słabszym reduktorem jest forma zredukowana.

W tabeli podano wartości standardowych potencjałów wybranych układów redoks.

Równanie reakcji	Standardowy potencjał E° , V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,766
$Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,12
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695
$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,55

W. Mizerski, *Tablice chemiczne*, Warszawa 1993.

Przeprowadzono serię doświadczeń przedstawionych na poniższym schemacie. Doświadczenia 1, 3 i 4 to doświadczenia dwuetapowe.



Zadanie 13.1. (1 pkt)

W jednej z probówek po dodaniu pierwszego odczynnika otrzymano zielony osad. Następnie wprowadzenie wody utlenionej spowodowało zmianę zabarwienia osadu na kolor czerwono-brunatny.

Obserwacje te dotyczą probówki numer

Zadanie 13.2. (1 pkt)

W probówce numer 4 po dodaniu pierwszego odczynnika otrzymano zielony roztwór. Wprowadzenie wody utlenionej do tej probówki spowodowało zmianę zabarwienia roztworu na żółty.

Napisz w formie jonowej z uwzględnieniem liczby pobieranych lub oddawanych elektronów (zapis elektronowo-jonowy) równanie procesu utleniania.

Zadanie 13.3. (1 pkt)

Opisz zmiany możliwe do zaobserwowania po dodaniu odczynnika 1 i 2 do roztworu chromianu(VI) potasu. Uwzględnij wygląd zawartości probówki przed i po reakcji.

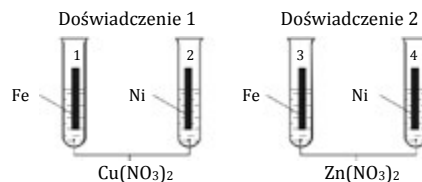
Wygląd zawartości probówki	
Przed reakcją	
Po dodaniu odczynnika 1	
Po dodaniu odczynnika 2	

Zadanie 13.4. (1 pkt)

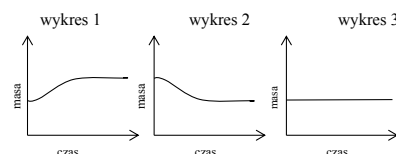
Oceń, czy gdyby do probówki numer 2 użyto roztworu kwasu siarkowego(VI) zamiast roztworu wodorotlenku sodu, zaobserwowano by zmianę barwy roztworu. Uzasadnij swoje stanowisko.

Zadanie 14. (1 pkt) [III], R – 1.5

Płytki wykonane z żelaza i niklu zanurzone do roztworów azotanu(V) miedzi(II) (probówka 1 i 2) i azotanu(V) cynku (probówka 3 i 4). Przebieg doświadczeń zilustrowano na poniższym schemacie.



Spośród podanych poniżej wykresów wybierz te, które przedstawiają zmiany masy blaszki żelaznej i niklowej w powyższych doświadczeniach.



Zmiany masy blaszki żelaznej po przeprowadzeniu doświadczenia 1 przedstawia wykres 1 / 2 / 3, zaś zmianę masy blaszki niklowej po przeprowadzeniu doświadczenia 2 przedstawia wykres 1 / 2 / 3.

Informacja do zadań 15 [II], R – 4.8, 4.9, 4.10

W poniższej tabeli przedstawiono stałe dysocjacji wybranych kwasów organicznych.

Wzór	K_a	Wzór	K_a
$ClCH_2COOH$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$BrCH_2COOH$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
FCH_2COOH	$2,60 \cdot 10^{-3}$	ICH_2COOH	$6,7 \cdot 10^{-4}$

Na podstawie: Robert T. Morrison, Robert N. Boyd, *Chemia Organiczna*, Tom 1, PWN, Warszawa 1985

Zadanie 15.1. (1 pkt)

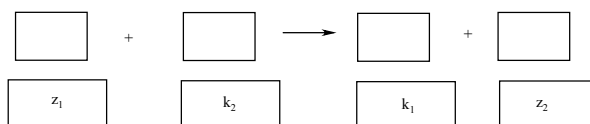
Moc zasady Brønsteda jest tym większa, im słabszy jest kwas z nią sprzężony.

Uszereguj podane niżej jony pod względem rosnącej zasadowości. Zapisz ich wzory grupowe.



Zadanie 15.2. (1 pkt)

Uzupełnij poniższy schemat zapisem jonowym reakcji wody z jonem pochodzącym od najsłabszego kwasu podanego w tabeli. Wzory reagentów rozmieść tak, aby odpowiadały ich funkcjom jako kwasu (k) lub zasady (z) Brønsteda.



Zadanie 22.1. (1 pkt)

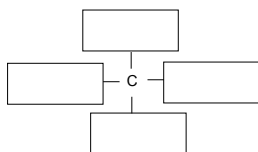
Oceń prawdziwość poniższych stwierdzeń. Wpisz TAK, jeśli stwierdzenie jest prawdziwe lub NIE, jeśli jest nieprawdziwe.

Podczas rozpuszczania obu związków w wodzie zachodzi reakcja chemiczna, w której te aminoalkohole są zasadą według teorii Brønsteda, a woda kwasem.	
Cząsteczki aminoetanolu mogą tworzyć wiązanie koordynacyjne z jonem H ⁺ .	
Obydwie cząsteczki w reakcji z kwasem chlorowodorowym wykazują charakter zasadowy.	

Zadanie 22.2. (1 pkt)

Dimetyloaminoetanól jest nieczynną optycznie aminą III-rzędową. Narysuj wzór półstrukturalny grupowy izomeru tej aminy, wykazującej czynność optyczną.

Uzupełnij poniższy schemat:



Zadanie 23. [II, III], R – 12.7; 12.8

Uczeń miał za zadanie odróżnić kwasy: propenowy, metanowy i 2 –hydroksypropanowy. Poniżej przedstawiono opis doświadczenia wykonanego przez ucznia.

Etap 1.

Uczeń do trzech probówek pobrał próbki badanych substancji i dodał do nich roztwór bromu w czterochlorku węgla. Tylko w jednej probówce zaobserwował odbarwienie roztworu bromu w czterochlorku węgla. Substancji tej nie używał do doświadczenia w etapie 2.

Etap 2

Do dwóch czystych probówek pobrał próbki substancji, które nie reagowały w etapie 1 z Br₂ w CCl₄ i dodał do nich zakwaszonego roztworu KMnO₄. Mieszanie reakcyjne ogrzał.

Zadanie 23.1. (1 pkt)

Podaj wzór półstrukturalny związku zidentyfikowanego w 1 etapie doświadczenia.

Zadanie 23.2. (1 pkt)

Czy na podstawie obserwacji 2 etapu doświadczenia uczeń odróżnił 2 pozostałe kwasy? Odpowiedź uzasadnij.

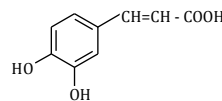
Zadanie 24. (2 pkt) [III], R – 12.10; 13.2

Syntetyczne nici chirurgiczne otrzymuje się między innymi z kwasu hydroksyetanowego, który można otrzymać w reakcji metanal z tlenkiem węgla(II) i wodą.

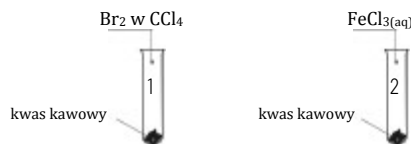
- Napisz równania reakcji otrzymywania tego kwasu stosując półstrukturalne wzory związków organicznych.
- Napisz reakcję kondensacji 3 cząsteczek kwasu hydroksyetanowego z utworzeniem produktu o budowie łańcuchowej.

Zadanie 25. (1 pkt) [II], R – 10.9; 12.10

Cząsteczkę kwasu kawowego, który ma silne właściwości antyoksydacyjne można przedstawić wzorem:



W celu zbadania właściwości kwasu kawowego wykonano doświadczenia, których schemat przedstawiono poniżej.



Dokończ poniższe zdania tak, aby powstały właściwe opisy obserwacji. Określenia wybierz z podanych w nawiasach.

Po dodaniu odczynnika do probówki 1 zaobserwowano, że roztwór bromu (**uległ / nie uległ odbarwieniu**). Po dodaniu odczynnika do probówki 2 zaobserwowano, że roztwór zabarwił się na kolor (**szafirowy / fioletowy / żółty**).

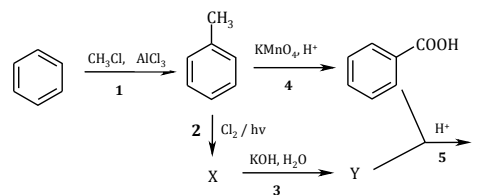
Zadanie 26. (1 pkt) [II], R – 13.2

Kwasy karboksylowe mające w łańcuchu podstawnik hydroksylowy mogą ulegać wewnętrznej estryfikacji. Powstaje wtedy produkt o budowie cyklicznej. Reakcja ta zachodzi wtedy, gdy tworzy się pierścień pięcio – lub sześcioczłonowy.

Napisz wzór półstrukturalny najprostszego hydroksykwasu, który w wyniku wewnętrznej cyklizacji utworzy pięcioczłonowy pierścień.

Zadanie 27. (3 pkt) [II], R – 6.2; 9.9; 9.15

Poniżej przedstawiono ciąg przemian chemicznych, w których biorą udział związki organiczne umownie oznaczone literami X, Y, Z oraz benzen, metylobenzen, kwas benzoesowy.



- Określ stopnie utlenienia atomów węgla, które są bezpośrednio związane z pierścieniem aromatycznym w związku X, metylobenzenie i kwasie benzoesowym.

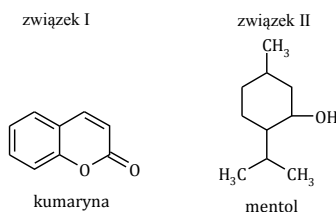
Stopnie utlenienia atomu węgla		
w związku X	metylobenzenie	w kwasie benzoesowym

- Napisz wzór półstrukturalny (grupowy) związku Z.
- W każdym zdaniu wybierz i podkreśl właściwą informację tak, aby otrzymać zdanie prawdziwe.

Benzen reaguje z chlorometanem, a reakcję tę zaliczamy do reakcji **addycji / substytucji / eliminacji** o mechanizmie **rodnikowym / elektrofilowym / nukleofilowym**. Reakcję numer 3 zaliczamy do reakcji **addycji / substytucji / eliminacji** o mechanizmie **rodnikowym / elektrofilowym / nukleofilowym**. W reakcji z manganianem(VII) potasu metylobenzen wykazuje właściwości **utleniające / redukcyjne**.

Zadanie 28. (1 pkt) [III], R – 10.1; 13.1

Poniżej przedstawiono dwa wzory substancji pochodzenia naturalnego.



Wstaw do tabeli numery związków, dla których podane określenia są prawdziwe.

Związek ulega hydrolizie w środowisku zasadowym.	
Cząsteczka tego związku posiada asymetryczny atom węgla.	
Wszystkim atomom węgla wchodzącym w skład cząsteczki przypisuje się jednakowy typ hybrydyzacji.	

Zadanie 29. (1 pkt) [II, III], R – 9.5; 10.5

Łagodne utlenianie glicerolu (propano-1,2,3-triolu) roztworem H₂O₂ w obecności Fe jako katalizatora prowadzi do otrzymania dwóch izomerycznych produktów A i B. W warunkach prowadzenia reakcji utlenieniu ulega tylko jeden atom węgla. Produkt A poddany reakcji ze świeżo strąconym wodorotlenkiem miedzi(II) tworzy roztwór o szafirowej barwie.

Napisz wzory półstrukturalne (grupowe) produktów utleniania glicerolu (propano-1,2,3-triolu) i określ, który z nich może tworzyć parę enancjomerów.

Produkt A	Produkt B

Parę enancjomerów może tworzyć produkt

Zadanie 30. (3 pkt) [III], R – 14.11; 14.12; 14.13

Punkt izoelektryczny (pI) to wartość pH roztworu, przy której aminokwas zachowuje się jak cząsteczka obojętna. W tym punkcie aminokwas występuje głównie w formie jonu obojnaczonego. Jednym z aminokwasów białkowych jest seryna (kwas 2-amino-3-hydroksypropanowy), dla której punkt izoelektryczny wynosi $pI_{\text{seryny}} = 5,68$.

Na podstawie J.McMurry, Chemia organiczna, Warszawa 2005.

a) Napisz wzór półstrukturalny (grupowy) tego aminokwasu dla pH = 9,5.

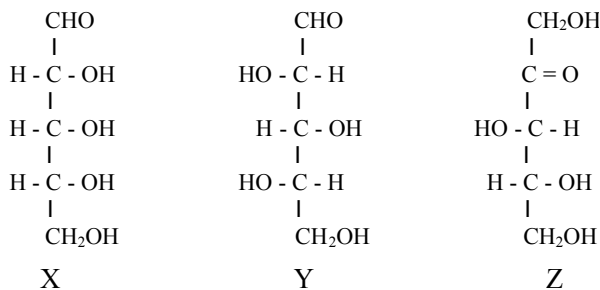
b) Uzupełnij zdania tak aby były prawdziwe.

Cząsteczka tego kwasu reaguje z NaOH w stosunku molowym 1:, a z sodem w stosunku molowym 1: Aminokwas ten ulega dekarboksylacji tworząc związek o nazwie systematycznej:

c) Napisz wzór półstrukturalny (grupowy) dipeptydu, w którym seryna jest aminokwasem C-końcowym, a cząsteczka tego dipeptydu występuje jako jedna para enancjomerów.

Zadanie 31. (1 pkt) [III], R – 16.4, 16.13

Dane są wzory trzech monosacharydów oznaczonych X, Y, Z:



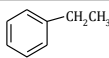
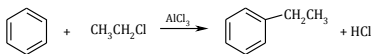
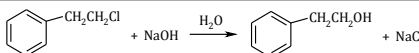
Przeanalizuj wzory podanych powyżej monosacharydów i odpowiedz na pytania.

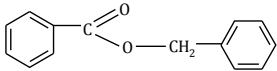
Czy monosacharyd X należy do szeregu konfiguracyjnego L?	TAK	NIE
Czy monosacharyd Y jest diastereoizomerem monosacharydu X?	TAK	NIE
Czy związki X i Z wykazują pozytywny wynik próby Tollensa?	TAK	NIE

Propozycja odpowiedzi do zadań

Nr zadania	Proponowane rozwiązanie	Liczba punktów
1	X – potas, Y – miedź; $Y^+ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	1p.
2	P, P, P	1p.
3a	Liczba elektronów walencyjnych 6; X – wodór; Y - tlen	1p.
3b	Pierwiastek Z występuje na najwyższym stopniu utlenienia w cząsteczce (I / II / III). W cząsteczce związku II pierwiastek Z ma stopień utlenienia (-II, II, IV, VI). Orbitalom walencyjnym atomu centralnego w cząsteczce I przypisuje się hybrydyzację typu ($sp / sp^2 / sp^3$), a w cząsteczce II przypisuje się hybrydyzację typu ($sp / sp^2 / sp^3$). Cząsteczka przedstawiona wzorem III ma moment dipolowy (równy 0 / różny od 0).	1p.

4.1.	$\text{Li}_3\text{N} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{LiOH} + \text{NH}_3$	1p.																
4.2.	Promień anionu tlenkowego jest w stosunku do promienia jonu azotkowego <u>mniej</u> / większy / taki sam; ponieważ anion tlenkowy ma większą liczbę protonów w jądrze niż anion azotkowy, więc silniej przyciąga elektrony rozmieszczone na dwóch powłokach elektronowych.	1p.																
5	Liczba moli jonów OH^- w 100 cm^3 wynosi $1 \cdot 10^{-10}$ mola $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{pH} = 5$ $\alpha = 10^{-5} / 10^{-3} = 0,01$ $K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = 10^{-7}$	2p. za poprawną metodę i wyniki 1 p. za prawidłową metodę																
6	$\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$ $n = 0,01$ mola HCOOH $m_r = 19,99$ g $m_s = 0,4$ g $n = 0,01$ mola NaOH $n_{\text{HCOOH}} = n_{\text{NaOH}}$ powstaje 0,01 mola HCOONa Odczyn roztworu będzie zasadowy, ponieważ powstała w wyniku reakcji sól ulega hydrolizie anionowej.	2p. za poprawną metodę i wyniki 1 p. za prawidłową metodę																
7.1	a) Podczas reakcji wodorotlenku potasu z tlenkiem azotu(V), stopień utlenienia atomu azotu (zmienia się / nie zmienia się). Związek będący produktem reakcji w probówce 4 (ulega / nie ulega) hydrolizie, a odczyn otrzymanego roztworu jest (obojętny / kwaśny / zasadowy). b) W doświadczeniu zachodzącym w probówce 1 (obserwuje się / nie obserwuje się) wydzielanie/a pęcherzyków gazu. Substancje stałe wprowadzone do stężonego roztworu wodorotlenku potasu ulegają roztworzeniu w probówkach (1 / 2/ 3/ 4).	1p. 1p.																
7.2	$\text{BeO} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$	1p.																
8a	Prawda, Fałsz, Fałsz	1p.																
8b	$\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	1p.																
9	$n = 0,005$ moli AgNO_3 $n = 0,001$ moli NH_4SCN użyto na zmiareczkowanie nadmiaru AgNO_3 $n = 0,005 - 0,001 = 0,004$ mola AgNO_3 , który przereagował z jonami Cl^- badanej próbki w stosunku molowym 1:1 x – liczba moli NaCl ; y – liczba moli KCl z układu równań $\begin{cases} x + y = 0,004 \\ 58,5x + 74,5y = 0,256 \end{cases}$ $x = 0,002625$ mola NaCl ; $y = 0,001375$ mola KCl $m_{\text{NaCl}} = 0,1536$ g; $m_{\text{KCl}} = 0,1024$ g $\% \text{KCl} = 40\%$; $\% \text{NaCl} = 60\%$	2 p. za poprawną metodę i wyniki 1 p. za prawidłową metodę																
10	$k = \frac{v}{[\text{C}] \cdot [\text{D}]} = 0,028 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1p.																
11	$2 \text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{Q}$ <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <thead> <tr> <th></th> <th>NO</th> <th>O₂</th> <th>NO₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$C_{\text{pocz.}}$</td> <td>1,5</td> <td>1,5</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Δ</td> <td>-2x</td> <td>-x</td> <td>2x</td> </tr> <tr> <td>$C_{\text{rów.}}$</td> <td>0,5</td> <td>1,5-0,5=1</td> <td>2 · 0,5=1</td> </tr> </tbody> </table> $1,5 - 2x = 0,5$ $x = 0,5$ $[\text{O}_2] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{NO}_2] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		NO	O ₂	NO ₂	$C_{\text{pocz.}}$	1,5	1,5	0	Δ	-2x	-x	2x	$C_{\text{rów.}}$	0,5	1,5-0,5=1	2 · 0,5=1	2 p. za poprawną metodę i wyniki 1 p. za prawidłową metodę
	NO	O ₂	NO ₂															
$C_{\text{pocz.}}$	1,5	1,5	0															
Δ	-2x	-x	2x															
$C_{\text{rów.}}$	0,5	1,5-0,5=1	2 · 0,5=1															
12	Reakcja redukcji tlenku węgla(IV) jest reakcją (endotermiczną / egzotermiczną), o czym świadczy (dodatnia / ujemna) wartość ΔH . Powyższa reakcja ma tym większą wydajność, w im (niższej / wyższej) temperaturze jest prowadzona. Zmniejszenie objętości układu reakcyjnego (wpływie / nie wpływie) na wydajność reakcji równowagowej.	1p.																
13.1	Numer 3	1p.																
13.2	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	1p.																

13.3	Przed reakcją – żółty roztwór Po dodaniu odczynnika 1 – pomarańczowy roztwór Po dodaniu odczynnika 2 - zielony roztwór	1p.
13.4	Nie. Gdyby użyto roztworu kwasu siarkowego(VI) roztwór pozostałby pomarańczowy, ponieważ jony dichromianowe są trwałe w środowisku kwasowym.	1p.
14	Zmiany masy blaszki żelaznej po przeprowadzeniu doświadczenia 1 przedstawia wykres <u>1 / 2 / 3</u> , zaś zmianę masy blaszki niklowej po przeprowadzeniu doświadczenia 2 przedstawia wykres <u>1 / 2 / 3</u> .	1p.
15.1	$\text{FCH}_2\text{COO}^-; \text{ClCH}_2\text{COO}^-; \text{BrCH}_2\text{COO}^-; \text{CH}_3\text{COO}^-$	1p.
15.2	$\text{ICH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ICH}_2\text{COOH} + \text{OH}^-$ $\begin{matrix} z_1 & & k_2 & & k_1 & & z_2 \end{matrix}$	1p.
16.1	Dla reakcji: $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $K = 6,45$ Na podstawie podanej liczby moli reagentów w stanie równowagi oraz wartości K obliczamy stężenie molowe kwasu etanowego w mieszaninie równowagowej. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,79 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Początkowe liczby moli substratów wynosiły: $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,79 + 2 \cdot 0,802 = 2,394 \text{ mola}$ $n_{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 0,264 + 0,802 = 1,066 \text{ mola}$	2 p. za poprawną metodę i wyniki 1 p. za prawidłową metodę
16.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	1p.
17.	$n_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ mola}$ 1 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – 2 mole jonów Cl^- $x \qquad \qquad \qquad 0,2 \text{ mola}$ $x = 0,1 \text{ mola NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Jeżeli stosunek molowy $\text{Cu}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}^{2+}$ wynosi 1:2:2, to stosunek molowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} : \text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} : \text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ jest taki sam. $n_1 = 0,1 \text{ mola NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $n_2 = 0,1 \text{ mola FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $n_3 = 0,05 \text{ mola CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $m_1 = 0,1 \cdot 166 = 16,6 \text{ g NiCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $m_2 = 0,1 \cdot 260 = 26 \text{ g FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $m_3 = 0,05 \cdot 250 = 12,5 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	2 p. za poprawną metodę i wyniki 1 p. za prawidłową metodę
18.1		1p.
18.2		1p.
18.3		1p.
19.1	F, F, F	1p.
19.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{O} \end{array} + 2 \text{e} + 2 \text{H}^+$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ $3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{OH} \end{array} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ $3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{O} \end{array} + 2 \text{Cr}^{3+} + 15 \text{H}_2\text{O}$	1p. 1p.
20	Przed reakcją: III; sp^2 Po reakcji: -III, sp^3	1p.
21	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{2-metylopropan-2-ol}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{2-metylopropan-1-ol}$	2p.

22.1	Tak, Tak, Tak	1p.									
22.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{NCH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1p.									
23.1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	1p.									
23.2	Tak. W probówkach zawierających identyfikowane kwasy nastąpiło odbarwienie roztworu manganianu(VII) potasu, ale tylko w probówce z kwasem metanowym wydzielili się pęcherzyki gazu.	1p.									
24a	$\text{HCHO} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1p.									
24b	$3 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1p.									
25	Po dodaniu odczynnika do próbówki 1 zaobserwowano, że roztwór bromu (uległ/ nie uległ odbarwieniu). Po dodaniu odczynnika do próbówki 2 zaobserwowano, że roztwór zabarwił się na kolor (szafirowy / fioletowy / żółty).	1p.									
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1p.									
27a	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="3">Stopnie utlenienia atomu węgla</th> </tr> <tr> <th>w związku X</th> <th>metrylobenzenie</th> <th>w kwasie benzoowym</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>-I</td> <td>-III</td> <td>III</td> </tr> </tbody> </table>	Stopnie utlenienia atomu węgla			w związku X	metrylobenzenie	w kwasie benzoowym	-I	-III	III	1p.
Stopnie utlenienia atomu węgla											
w związku X	metrylobenzenie	w kwasie benzoowym									
-I	-III	III									
27b		1p.									
27c	Benzen reaguje z chlorometanem, a reakcję tę zaliczamy do reakcji addycji / substytucji / eliminacji o mechanizmie rodnikowym/ elektrofilowym / nukleofilowym . Reakcję numer 3 zaliczamy do reakcji addycji / substytucji / eliminacji o mechanizmie rodnikowym/ elektrofilowym / nukleofilowym . W reakcji z manganianem(VII) potasu metylobenzen wykazuje właściwości utleniające / redukcyjne .	1p.									
28	<table border="1" style="width: 100%;"> <tbody> <tr> <td>Związek ulega hydrolizie w środowisku zasadowym.</td> <td>I</td> </tr> <tr> <td>Cząsteczka tego związku posiada asymetryczny atom węgla.</td> <td>II</td> </tr> <tr> <td>Wszystkim atomom węgla wchodzącym w skład cząsteczki przypisuje się jednakowy typ hybrydyzacji.</td> <td>I, II</td> </tr> </tbody> </table>	Związek ulega hydrolizie w środowisku zasadowym.	I	Cząsteczka tego związku posiada asymetryczny atom węgla.	II	Wszystkim atomom węgla wchodzącym w skład cząsteczki przypisuje się jednakowy typ hybrydyzacji.	I, II	1p.			
Związek ulega hydrolizie w środowisku zasadowym.	I										
Cząsteczka tego związku posiada asymetryczny atom węgla.	II										
Wszystkim atomom węgla wchodzącym w skład cząsteczki przypisuje się jednakowy typ hybrydyzacji.	I, II										
29	<table style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th style="width: 50%;">Produkt A</th> <th style="width: 50%;">Produkt B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ </td> <td> $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ </td> </tr> </tbody> </table> <p>Parę enancjomerów może tworzyć produkt A.</p>	Produkt A	Produkt B	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1p.					
Produkt A	Produkt B										
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$										
30a	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	1p.									
30b	Cząsteczka tego kwasu reaguje z NaOH w stosunku molowym 1 : 1, a z sodem w stosunku molowym 1 : 2 Aminokwas ten ulega dekarboksylacji tworząc związek o nazwie systematycznej: 2 – aminoetan-1-ol	1p.									
30c	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C} \\ \quad \text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1p.									
31	Nie, Tak, Tak	1p.									

dr Jadwiga Stachowicz

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

dr inż. Urszula Głuszcz

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

Oscylacje *in vitro*

Marek Ples

Łaciński termin *in vitro* możemy przetłumaczyć jako „w szkle” i dotyczy się on głównie badań przyrodniczych – oznacza procesy biologiczne przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych, poza organizmem. Tyle, że tym razem mamy na myśli inne szkło; nieco bardziej w potocznym znaczeniu tego słowa.

Fenomen istnienia oscylacyjnych reakcji chemicznych jest fascynujący. Nie jest więc dziwne, że rzuca swój urok na każdego przyrodnika, który się z nimi spotkał. Powszechność tego typu procesów w naturze – zarówno nieożywionej, jak i w procesach kształtujących życie organizmów – jest tak wielka, że badania nad nimi są przedmiotem zainteresowania chemików, fizyków oraz biologów.

Odkrycia z zakresu reakcji oscylacyjnych nie od razu zostały docenione przez środowisko naukowe, czego potwierdzeniem może być smutny *casus* radzieckiego chemika Borysa Pawłowicza Bielousowa. Chcąc opisać zaobserwowane przez siebie oscylacje w układzie zawierającym kwasy organiczne i katalizowanym przez związek ceru Ce napotkał na niedowierzanie środowiska naukowego i problemy z publikacją wyników swoich prac [1][2]. W jednym z poprzednich numerów „Chemii w Szkole” opisałem uproszczone procesy oscylacyjne oparte na podobnym mechanizmie – są to roztwory zmieniające okresowo swoją barwę (Fot. 1) [3].

Na szczęście w ostatnich dekadach doceniono doniosłość odkryć na tym polu i obecnie nasza wiedza o reakcjach oscylacyjnych notuje szybki rozwój [4].

Znane nam współcześnie reakcje oscylacyjne możemy podzielić na zachodzące w układach jednorodnych i niejednorodnych. Te z kolei dzielą się na oscylacje czasowe, prze-

strzenne i przestrzenno-czasowe. Wprowadzanie do dydaktyki eksperymentów związanych z tego rodzaju, zdawałoby się, egzotycznymi reakcjami nie powinno budzić w nas lęku. Mimo często skomplikowanego mechanizmu, pozwalają one na zaciekawienie tematyką kinetyki chemicznej, która jest zwykle uważana za trudną i (szczególnie na początku edukacji z tego zakresu) mało interesującą dziedziną wiedzy.

Opisane poniżej doświadczenie jest przykładem tworzenia się struktury czasowej w formie pulsującego uwalniania gazu z układu reakcyjnego. Pierwszy proces tego typu zaobserwował najprawdopodobniej Morgan w 1916 roku podczas reakcji kwasu mrówkowego HCOOH z kwasem siarkowym H₂SO₄, z okresowym uwalnianiem tlenku węgla(II) CO [5]. Od tamtej pory odkryto wiele innych reakcji podobnego rodzaju i chciałbym zaproponować Czytelnikom demonstrację jednej z nich, którą – za jej autorami – przeprowadzimy co prawda „w szkle”, ale będzie ono dosyć nietypowe, jeśli wziąć pod uwagę najczęściej wykorzystywane naczynia laboratoryjne.

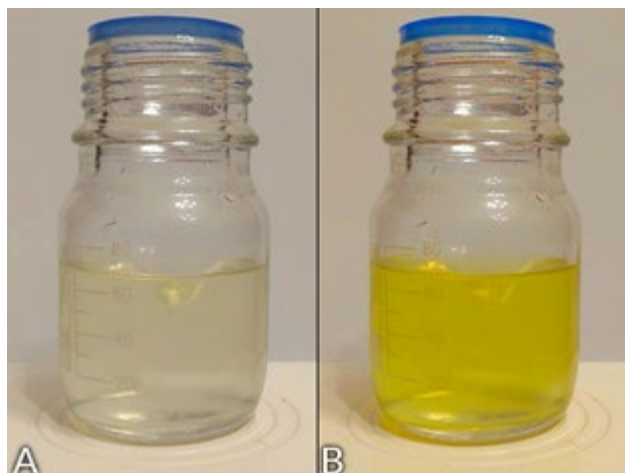
Potrzebne substancje

Do przeprowadzenia doświadczenia potrzebujemy substancji z poniższej listy:

- kwas solny HCl_{aq} (stężony),
- chlorek miedzi(II) CuCl₂,
- nadtlenek wodoru H₂O₂ 30%.

Szczęśliwie dla nas, wszystkie materiały są stosunkowo łatwo dostępne.

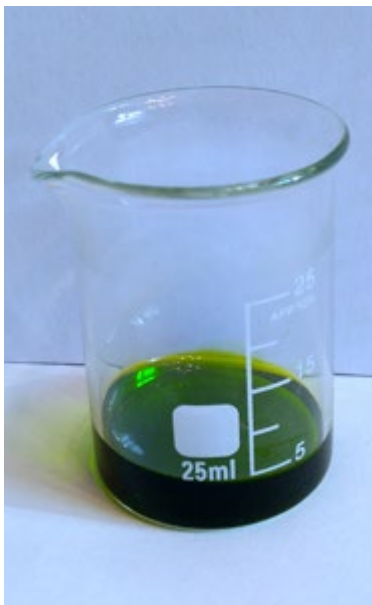
Musimy pamiętać, że zarówno kwas solny HCl_{aq}, jak i nadtlenek wodoru o wysokim stężeniu (30% w postaci perhydrolu) są silnie żrące i mogą wywołać ciężkie oparzenia skóry, a w przypadku tego drugiego także zmiany martwicze i białe, niezmywalne plamy. Ulatniający się z kwasu



Fot. 1 – Reakcja oscylacyjna katalizowana cerem; A – faza bezbarwnego roztworu, B – faza żółtego roztworu



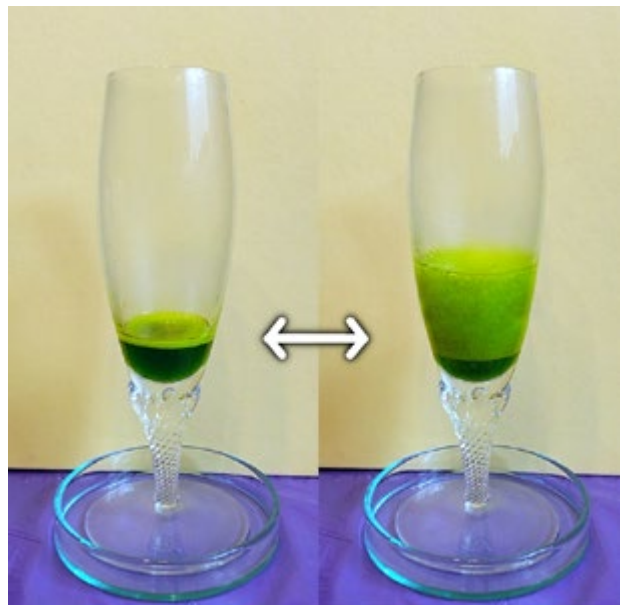
Fot. 2 – Kryształy dwuwodnego chlorku miedzi(II)



Fot. 3 – Gotowy roztwór



Fot. 4 – Faza wstępna doświadczenia



Fot. 5 – Oscylacyjne wydzielanie się gazu

solnego gazowy chlorowódor HCl ma działanie drażniące, a w większych stężeniach jest trujący.

Bezwodny chlorek miedzi występuje w warunkach normalnych jako brązowe ciało stałe, natomiast dihydrat $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ma postać szmaragdowozielonych kryształów (Fot. 2). W tej formie spotyka się go w naturze jako rzadki minerał eriochalcyt [6]. Otrzymać go można poprzez rozтворzenie węglanu miedzi(II) CuCO_3 w kwasie chlorowodorowym lub innymi drogami.

Chlorek miedzi(II), podobnie jak inne sole metali ciężkich, może wykazywać działanie szkodliwe i rakotwórcze.

Ponieważ w tym prostym doświadczeniu korzystamy z niebezpiecznych substancji, środki ochrony osobistej są konieczne, zresztą jak zawsze podczas pracy w laboratorium.

Jako pierwszy musimy przygotować odpowiedni roztwór soli miedzi w kwasie solnym. Do zlewki przenosimy w tym celu 10 g dihydratu chlorku miedzi(II), 10 cm³ wody destylowanej i 50 cm³ stężonego kwasu solnego [7]. Wszystkie substancje należy ostrożnie, ale dokładnie wymieszać. Powstaje przy tym roztwór o głębokiej ciemnozielonej barwie (Fot. 3).

Oryginalna praca proponuje wykonać doświadczenie w nietypowym naczyniu, którym jest kieliszek do szampana o charakterystycznie rozszerzającym się ku górze kształcie. Naczynie musi być starannie odfuszczone – można to zrobić przez zalanie go na kilka godzin roztworem wodorotlenku sodu NaOH lub poprzez przepłukanie acetonem $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. W obu przypadkach naczynie musi zostać starannie wysuszone po tych zabiegach.

Aby rozpocząć doświadczenie, w zlewce umieszczamy razem po 10 cm³ opisanego roztworu i perhydrolu (o temperaturze pokojowej), szybko mieszamy i przelewamy do kieliszka, który warto na wszelki wypadek ustawić w innym naczyniu. Dobrym rozwiązaniem jest wykorzystanie szalki Petriego o odpowiednich wymiarach (Fot. 4). Eksperyment należy prowadzić pod sprawnie działającym wyciągiem lub na zewnątrz.

Początkowo nie obserwujemy żadnych zmian. Po chwili jednak rozpoczyna się wydzielanie gazu – na początku powolne, ale przyspieszające z każdą sekundą. Roztwór samorzutnie rozgrzewa się do coraz wyższej temperatury.

Faza wstępna, podczas której możemy zauważyć wzrost prędkości produkcji pęcherzyków gazu trwa zwykle 3–4 minuty. Po tym czasie tempo wydzielania się produktów gazowych jest tak duże, że ponad powierzchnią roztworu zaczyna się wytwarzać coraz grubsza warstwa zielonej piany. Właśnie wtedy możemy zaobserwować ciekawe zjawisko: wydzielanie gazu zaczyna się odbywać w sposób oscylacyjny. Momenty burzliwej ewakuacji produktów gazowych (głównie tlenu, ale też pewnych ilości chlorowodoru i pary wodnej) i tworzenia grubej warstwy piany są przedzielone chwilami, kiedy proces ten zwalnia, a piana wyraźnie opada (Fot. 5).

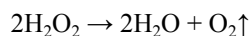
Okres opisanych oscylacji w moich doświadczeniach wynosił od kilku do kilkunastu sekund i wyraźnie zwiększał się pod koniec doświadczenia.

Po wyczerpaniu większości dostępnego nadtlenu wodoru reakcja zwalnia – piana opada i wydzielanie pęcherzyków gazu praktycznie ustaje. Co ciekawe jednak, barwa gorącego roztworu bezpośrednio po reakcji jest dużo głębsza (Fot. 6A) niż po ostygnięciu (Fot. 6B), kiedy staje się zbliżona do barwy na początku procesu.

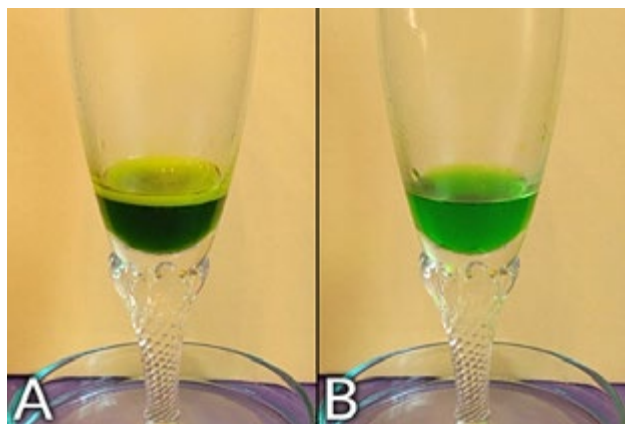
Reakcję można też prowadzić w cylindrze o odpowiednio dobranych wymiarach. Oscylacje – o ile wystąpią – są wtedy bardzo łatwe do zauważenia (Fot. 7).

Wyjaśnienie

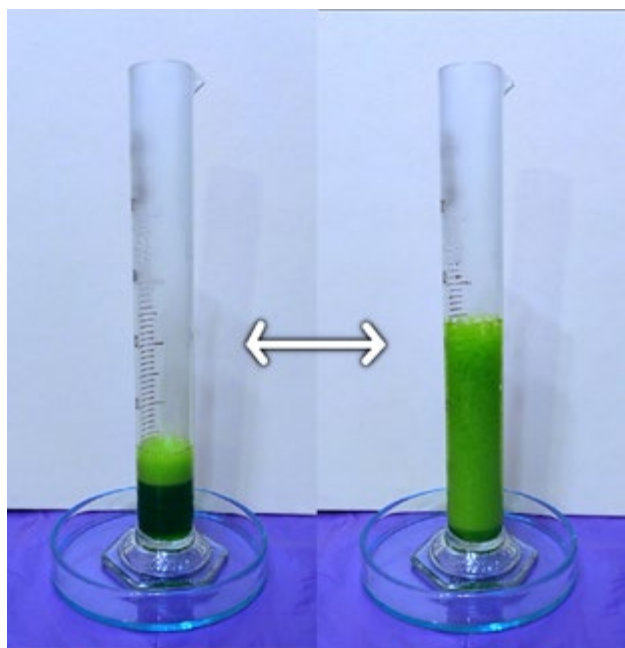
Pod względem czysto chemicznym w doświadczeniu mamy do czynienia z rozkładem nadtlenu wodoru w myśl równania reakcji:



Nadtlenek wodoru jest nietrwałym indywiduum chemicznym i spontanicznie ulega powolnemu rozkładowi –



Fot. 6 – Zmiana barwy roztworu; A – tuż po zakończeniu reakcji, B – po ostygnięciu



Fot. 7 – Oscylacje w cylindrze

w przypadku bardziej stężonych roztworów ($C_p > 60\%$) proces ten może przybierać gwałtowny charakter. Reakcja rozkładu może być przyspieszana przez wiele różnorodnych czynników, takich jak światło, kontakt z metalami lub pewnymi związkami chemicznymi, np. jodkiem potasu KI. Bywa to wykorzystywane w efektownych doświadczeniach pokazowych [9] [10].

W opisanym przypadku rozkład nadtlenu wodoru jest katalizowany przez roztwór chlorku miedzi(II) w kwasie solnym, tak więc działanie katalityczne mogą wykazywać tak wolne jony miedzi(II) oraz chloru, jak i kompleksy chlorkowe miedzi. Reakcja prowadzi do produkcji wolnego tlenu, który początkowo pozostaje jednak rozpuszczony w roztworze. Stężenie rozpuszczonego tlenu rośnie aż do granicy nasycenia.

W roztworze brakuje zarodków wrzenia, ale przedstawiona sytuacja mimo wszystko jest nietrwała – wystarczą drobne zawirowania roztworu, lokalne zmiany gęstości lub niejednorodności ścianek naczynia, by powstały pierwsze pęcherzyki gazu. Następstwem jest lawinowe powstawanie

nowych pęcherzyków i na drodze ich łączenia powiększanie już istniejących, co obserwujemy jako gwałtowne pieńienie się roztworu.

Szybki wzrost powierzchni pęcherzyków powoduje, że cząsteczki powstającego tlenu są transportowane z roztworu do fazy gazowej szybciej niż powstają w wyniku reakcji rozkładu – powoduje to gwałtowny spadek stężenia rozpuszczonego w cieczy gazu poniżej granicy nasycenia. Widocznym efektem tego jest chwilowe uspokojenie roztworu, po czym następuje kolejny cykl wzrostu stężenia tlenu. Otrzymanie wyraźnych oscylacji wymaga oczywiście zapewnienia odpowiednich warunków, głównie stężeń substratów i temperatury.

Zmianę barwy po ochłodzeniu roztworu poreakcyjnego można tłumaczyć tym, że trwałość poszczególnych kompleksów chlorkowych miedzi jest uzależniona od temperatury.

Jak widzimy, przedstawiony uproszczony mechanizm powstawania opisanych oscylacji jest przykładem interesującego fizyko-chemicznego sprzężenia zwrotnego, co jest zresztą charakterystyczne dla wielu przejawów zjawiska samoorganizacji [11]. Mianem tym określa się cały zbiór zjawisk, w których elementy układu złożonego ulegają spontanicznemu uporządkowaniu. Obserwuje się wtedy tworzenie zorganizowanych struktur przestrzennych lub korelacji przestrzenno-czasowych pod wpływem oddziaływań zachodzących pomiędzy elementami układu, oraz między układem a jego otoczeniem. Zjawiska te mogą mieć charakter fizyczny, chemiczny lub mieszany [12].

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora.

mgr Marek Ples

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej,
Politechnika Śląska
marek.ples@o2.pl
www.weirdscience.eu

Literatura:

- [1] Bielousow B. P., *Периодически действующая реакция и ее механизмы* [pol: Reakcje periodyczne i ich mechanizm], *Сборник рефератов по радиационной медицине* [pol: Kompilacja referatów z chemii medycznej], 147, 1959, str. 145
- [2] Gudowska-Nowak E., *Reakcje oscylacyjne*, *Foton*, (90) 2005, s. 16-19,
- [3] Ples M., *Dwa kwasy – proste reakcje oscylacyjne i zaskakujące powiązania*, *Chemia w Szkole*, (6) 2020, str. 12-16
- [4] Orlik M., *Reakcje oscylacyjne - porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996
- [5] Morgan J. S., *The periodic evolution of carbon monoxide*. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 109, 1916, 274-283
- [6] *Eriochalcite*, w serwisie: <https://www.mindat.org/>, dostępne online: <https://www.mindat.org/min-1398.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [7] Seidl M., *Das pulsierende Sektglas*, w serwisie: <https://www.chem-page.de/experimente/>, dostępne online: <https://www.chem-page.de/experimente/das-pulsierende-sektglas.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [8] Kunz H., Johannsmeyer F., Oetken M., *Das pulsierende Sektglas*, *Chemkon*, 7(1), 2000, str. 30-31
- [9] Ples M., *Gwałtowny rozkład perhydrolu*, w serwisie: <https://weirdscience.eu>, dostępne online: <https://weirdscience.eu/Gwa%C5%82towny%20rozk%C5%82ad%20perhydrolu.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [10] Ples M., *Mnóstwo piany*, w serwisie: <https://weirdscience.eu>, dostępne online: <https://weirdscience.eu/Mn%C3%B3stwo%20piany%20-%20katalityczny%20rozk%C5%82ad%20nadtlenu%20wodoru.html> [dostęp: 16.02.2021]
- [11] Bradburn D.S., *Self-organization of non-numeric data sets*, *Proceedings of ICNN-91-Seattle International Joint Conference on Neural Networks*, 8-14.07.1991, str. 37-41
- [12] Ples M., *Porządek z chaosu. O samoorganizacji i pierścieniach Liesegang*, *Chemia w Szkole*, 1 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 15-19

Świat barw, czyli kilka słów o chromatografii

Natalia Litwicka
Justyna Piechocka

Rozdzielanie mieszanin to powszechnie znany i wykorzystywany proces. Bez wątpienia z rozdzielaniem składników mieszanin spotykamy się w trakcie wykonywania codziennych czynności, które towarzyszą chociażby przyrządzaniu potraw czy gorących napojów. W tym celu, często nie do końca świadomie, sięgamy po techniki rozdzielania składników mieszanin określane mianem sedymentacji, dekantacji czy przesiewania mechanicznego.

Przykładem potwierdzającym wykorzystanie wspomnianych metod rozdzielania jest chociażby przygotowanie porannej kawy, gdzie na etapie mielenia ziaren kawy stosuje się przesiewanie, a parzeniu i spożywaniu kawy towarzyszy odpowiednio ekstrakcja, sedymentacja i dekantacja.

W specjalistycznych laboratoriach chemicznych powszechnie sięga się po techniki chromatograficzne w celu nie tylko rozdzielania składników złożonych mieszanin, ale również oznaczenia substancji badanych (analityków) w próbce. Intencją autorów artykułu jest wprowadzenie Czytelnika w tematykę rozdzielania składników mieszanin jednorodnych za pomocą technik chromatograficznych. W celu

zobrazowania istoty rozdzielania chromatograficznego zaproponowano eksperymenty, których wykonanie jest możliwe w warunkach nielaboratoryjnych, dzięki czemu opisany w tym artykule materiał można zrealizować już w **szkole podstawowej**.

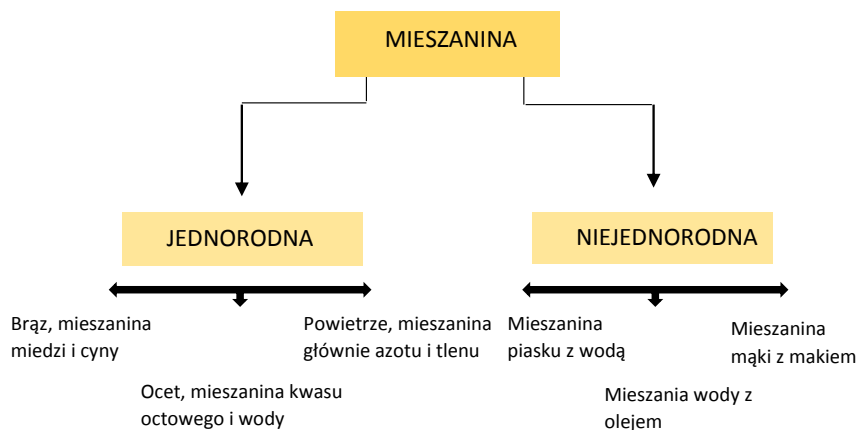
Krok po kroku i do celu

Chcąc mówić o chromatografii jako technice rozdzielania składników mieszanin jednorodnych należałoby rozpocząć od zdefiniowania pojęcia „mieszanina”. Zgodnie z definicją, mieszanina to układ składający się z co najmniej dwóch składników, które są zmieszane ze sobą w różnym stosunku i wykazują swoje własne, charakterystyczne właściwości fizy-

kochemiczne [1]. Najogólniej mieszaniny można podzielić na mieszaniny jednorodne oraz niejednorodne [2] (Rysunek 1).

Wśród najczęściej wykorzystywanych sposobów rozdzielania składników tych mieszanin, na etapie edukacji szkoły podstawowej, wymienia się sedymentację, dekantację, sączenie, krystalizację i destylację (Tabela 1). Chromatografia stanowi technikę umożliwiającą rozdzielanie składników mieszanin jednorodnych, stanowiących układ, w którym obserwator nie zobaczy/nie wyodrębni poszczególnych jej składowych gołym okiem.

Próbki poddawane rozdzielaniu przy użyciu technik chromatograficznych mogą występować we wszystkich stanach skupienia, tj. ciecz, ciało stałe



Rysunek 1. Podział mieszanin z przykładami.

Tabela 1. Charakterystyka porównawcza sposobów rozdzielania mieszanin niejednorodnych i jednorodnych [1].

Sposób rozdzielania	Charakterystyka	Wykorzystywane właściwości fizykochemiczne	Przykład mieszaniny
Sedymentacja	Powolne opadanie cięższych składników mieszaniny na dno naczynia/zbiornika	Siła ciężkości	Piasek z wodą
Dekantacja, poprzedzona sedymentacją	Zlanie cieczy znad osadu	–	Ekstrakt/napar z ziaren kawy
Sączenie	Mechaniczne oddzielenie ciała stałego od rozpuszczalnika	Rozpuszczalność danej substancji w określonym rozpuszczalniku	Mak z wodą
Krystalizacja	Wykryształowanie substancji z roztworu	Ograniczona rozpuszczalność substancji w niższych temperaturach	Woda z solą kuchenną (chlorkiem sodu)
Destylacja	Odparowanie mniej lotnego składnika mieszaniny	Różnica w temperaturach wrzenia poszczególnych składników mieszaniny	Woda z alkoholem etylowym

i gaz. Zazwyczaj próby te, przed ich analizą, muszą zostać poddane właściwej procedurze przygotowania. Wynikiem tego procesu jest otrzymanie roztworu, w którego składzie znajdują się m.in. oznaczane substancje (anality).

Dla ciekawych!

Najczęściej w laboratoriach analitycznych analizie poddawane są próbki, których masa czy objętość sięga wartości wyrażonych, odpowiednio, w mg/μg oraz ml/μl. Są to m.in. próbki płynów biologicznych (krew, mocz, płyn rdzeniowo-mózgowy etc.), a także próby środowiskowe, np. ścieki. Próbki te występują w postaci zawiesin, czyli układów z rozproszoną fazą stacjonarną (zawieszono cząstki ciała stałego), gdzie ośrodkiem rozpraszającym jest ciecz [1].

W przypadku pracy z tego rodzaju próbkami, dogodnym sposobem oddzie-

lenia dwóch faz jest zastosowanie tzw. przyspieszonej sedymentacji, czyli poddanie próbki odwirowaniu w specjalnym aparacie zwanym wirówką. Jej działanie polega na wprawieniu w ruch obrotowy próbki z przyspieszeniem większym niż przyspieszenie ziemskie [3]. Obracanie z taką szybkością fiolki z próbką powoduje, że za sprawą działającej siły odśrodkowej cząstki stałe opadają na dno naczynia, tworząc osad (Rysunek 2) [4]. Z reguły do badań wykorzystuje się *supernatant*, czyli ciecz znad osadu.

Podstawą technik chromatograficznych jest ekstrakcja, stanowiąca kolejny sposób rozdzielania składników mieszanin jednorodnych. Istota tego procesu bazuje na wykorzystaniu różnic w rozpuszczalności poszczególnych składników próbki w rozpuszczalnikach stanowiących mieszaninę ekstrakcyjną. Najpopularniejszą odmianą tej techniki jest ekstrakcja

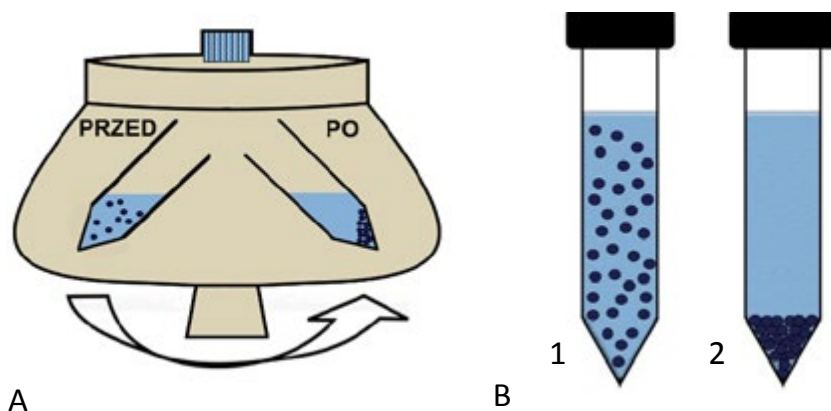
w układzie ciecz-ciecz (LLE – ang. *Liquid-Liquid Extraction*), w której stosuje się układ dwóch niemieszających się ze sobą rozpuszczalników.

Z praktycznego punktu widzenia LLE polega na intensywnym wytrząsaniu próbki badanej (pierwszy układ cieczy – faza donorowa) z odpowiednim rozpuszczalnikiem (drugi układ cieczy – faza akceptorowa), wskutek czego następuje przeniesienie analitu z fazy donorowej do fazy akceptorowej [5]. Często temu procesowi towarzyszy oczyszczenie próbki [6].

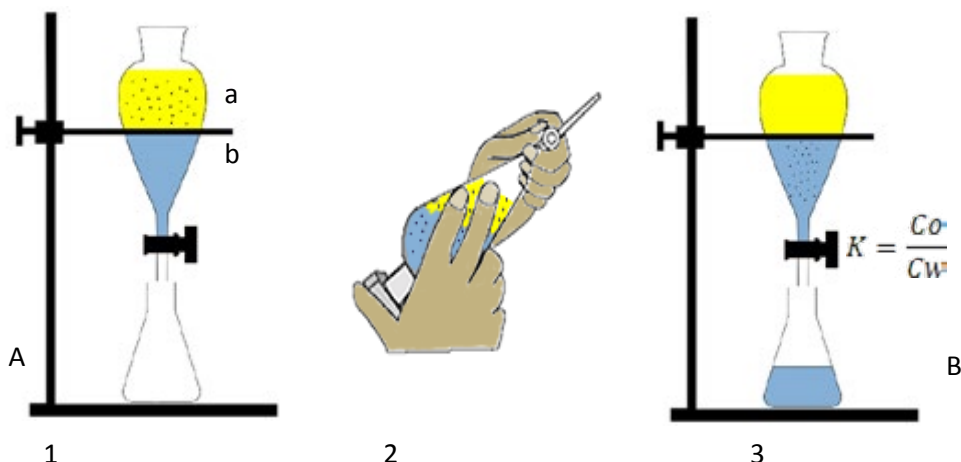
Przykładowy zestaw do ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz przedstawiono na rysunku 3A. Każdą substancję definiuje współczynnik podziału (K) wyznaczony dla konkretnego układu zastosowanych rozpuszczalników do ekstrakcji, który opisuje stan równowagi stężeń jaki ustala się między obiema fazami (Rysunek 3B). Znając wartość K można wstępnie określić polarność związku i jego powinowactwo do danego rozpuszczalnika, a tym samym zawartość analitu w fazie akceptorowej [6, 7].

Chroma – barwa i gráphō – piszę, czyli o co w tym chodzi

Początki chromatografii łączy się z eksperymentami prowadzonymi przez Michała Cwieta pod koniec XIX wieku. Nazwa techniki została nadana przez badacza na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzonego doświadczenia, w trakcie którego rozdzielił on na kredzie (węglan wapnia) barwniki roślin zielo-



Rysunek 2. A - Schematyczna budowa wirówki laboratoryjnej; próbka umiejscowiona jest w bębnie, który jest wprawiany w ruch obrotowy w zaznaczonym kierunku B - 1. fiolka z zawiesiną przed poddaniem próbki odwirowaniu 2. ta sama fiolka po odwirowaniu próbki; osad - dolna warstwa, tzw. *supernatant* - górna warstwa.



Rysunek 3. A – zestaw do ekstrakcji typu ciecz-ciecz; 1 – umieszczenie mieszaniny zawierającej analit – faza donorowa (na rysunku cząstki oznaczone małymi kropkami) w rozdzielaczu, 2 – wytrząsanie mieszaniny w rozdzielaczu grubościnnym, 3 – przeniesienie cząstek analitu, na skutek wytrząsania, do fazy akceptorowej; 1a – górna faza donorowa (ciecz o mniejszej gęstości), 2b – dolna faza akceptorowa (ciecz o większej gęstości); B – zależność opisująca stałą podziału; gdzie c_0 – stężenie w fazie donorowej (niepolarnej), c_1 – stężenie w fazie akceptorowej (polarnej).

nych. Człony tej nazwy pochodzą od łacińskich słów *chrōma* – barwa i *gráphō* – pisać.

Autor omawianej techniki, z wykształcenia botanik, swoje życie zawodowe poświęcił badaniu właściwości wyciągów roślinnych z liści jasnoty białej i babki lancetowatej. Jego prace opierały się na wydzieleniu (wyekstrahowaniu) substancji obecnych w roślinach zielonych wspomnianych gatunków, a następnie na wykazaniu różnic w budowie cząsteczek tych związków decydu-

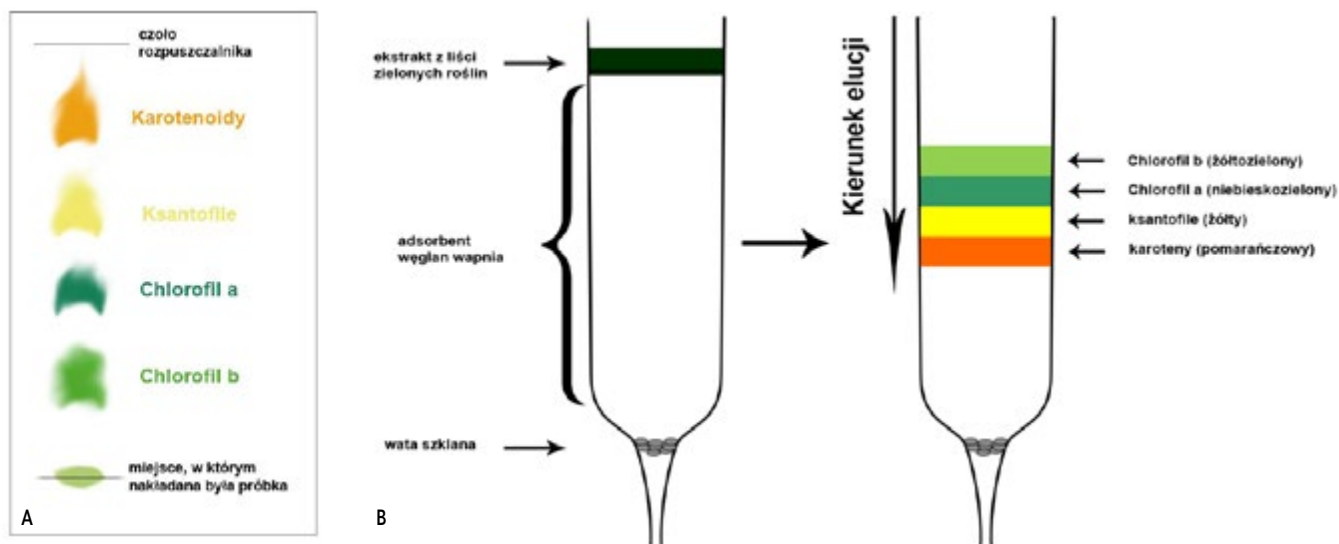
jących o ich właściwościach fizykochemicznych.

W wyniku tych badań Michaił Cwiet otrzymał obraz – chromatogram, stanowiący wynik rozdzielania składników mieszaniny, na którym widoczne są plamki/pasma o różnej barwie (Rysunek 4). Po latach doświadczeń wiemy, że odpowiadały one barwnikom roślinnym, ksantofilom – barwa żółta, chlorofilom – barwa zielona, karotenom – barwa czerwona (Rysunek 5), obecnym w komórkach roślinnych, a położenie

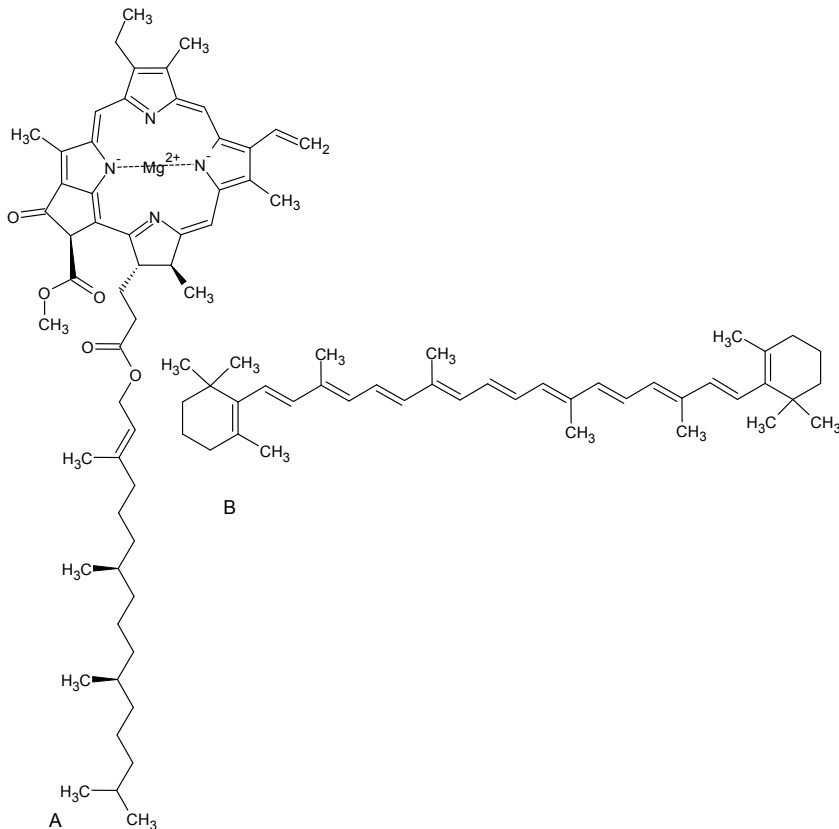
poszczególnych plamek na chromatogramie nie było przypadkowe.

W chromatografii do rozdzielania składników analizowanych mieszanin wykorzystuje się dwie fazy, które różnią się polarnością. Pierwsza z nich to faza stacjonarna – nośnik, np. kreda, bibuła filtracyjna, tlenek glinu, krzemionka. Drugą, nieodzowną częścią układu chromatograficznego jest faza ruchoma, którą mogą stanowić pojedyncze rozpuszczalniki lub części ich mieszaniny, np. woda, aceton, kwas octowy. Dobierając odpowiednio rodzaj fazy stacjonarnej i skład fazy ruchomej (eluentu) można rozdzielić składniki jednorodnej mieszaniny związków różniących się polarnością [7, 8]. Obowiązuje tu zasada „podobne rozpuszcza się w podobnym”. Chromatografia to zatem nic innego jak wielokrotnie powtórzona ekstrakcja.

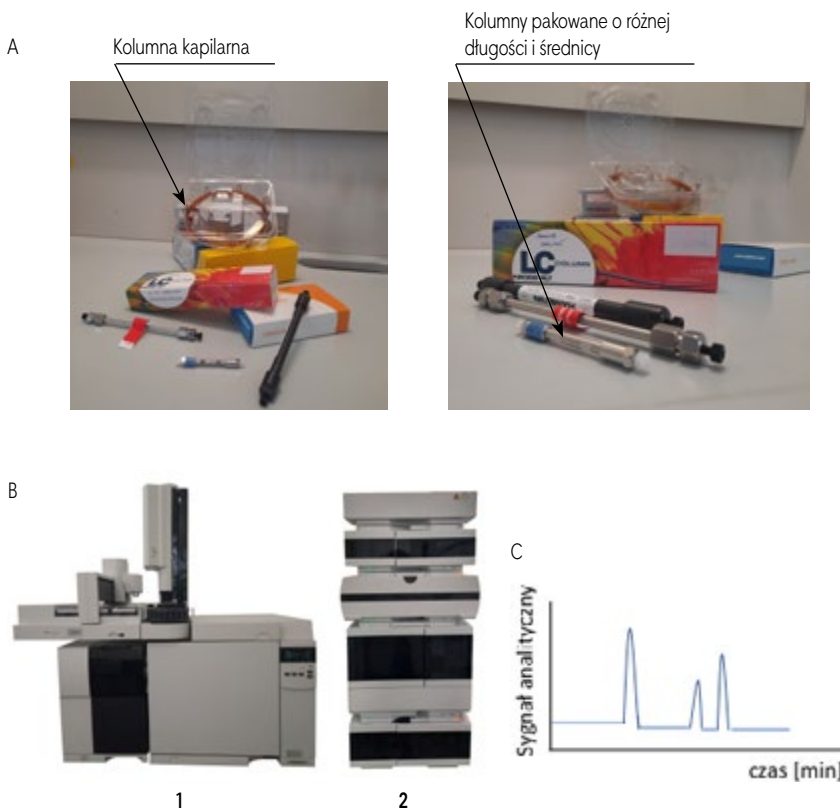
W omawianym doświadczeniu Michaił Cwiet wykorzystał do ekstrakcji rozpuszczalniki organiczne – polarne (eter dietylowy, alkohol etylowy) i organiczne – niepolarne (benzyna, eter naftowy). Cwiet zaobserwował, że barwniki zielone wykazują większe powinowactwo do zastosowanych rozpuszczalników polarnych, zaś żółtobarwne związki wykazują większe powinowactwo do substancji



Rysunek 4. Chromatogram plamkowy (A) powstały w wyniku rozdzielania mieszaniny – ekstrakt z komórek roślinnych jasnoty białej i babki lancetowatej (od dołu: chlorofile, ksantofile, karotenoidy) przy użyciu eteru naftowego jako rozpuszczalnika [9]; Rozdzielanie barwników z liści jasnoty białej i babki lancetowatej metodą kolumnowej chromatografii adsorpcyjnej (B); faza stacjonarna (adsorbent) – węgiel wapnia, faza ruchoma (eluent) – eter naftowy [10].



Rysunek 5. Poglądowe struktury chemiczne związków obecnych w komórkach roślin zielonych; A – chlorofil a (barwa jasnozielona), B – β -karoten (barwa pomarańczowa).



Rysunek 6. Ilustracje A – kolumna chromatograficzna (faza stacjonarna), B – chromatograf: 1 – gazowy, 2 – cieczerwowy (aparatus do rozdzielania składników mieszaniny jednorodnych), C – chromatogram pikowy (obraz przedstawiający efekt rozdzielania składników analizowanej próbki, na którym każdemu sygnałowi (pikowi chromatograficznemu) odpowiada konkretny składnik próbki badanej).

Słownik

stosowanych terminów [1]:

Właściwości fizykochemiczne – właściwości, które definiują dany materiał; np. fizyczne – temperatura, masa, zaś chemiczne – rozpuszczalność, pH etc.

Homogenat – jednorodny preparat (mieszanina) składający się ze składników, które w warunkach normalnych nie mieszają się ze sobą. Homogenat powstaje na drodze homogenizacji, która polega na zmiżdżeniu/rozdrobieniu tkanek roślinnych (np. liść) lub zwierzęcych (np. wątróbka).

Procedura przygotowania próbki – poddanie badanej próbki właściwym dla określonego celu analitycznego etapom – obróbce, np. rozdrobnienie, ekstrakcja etc., w wyniku czego uzyskuje się materiał poddawany w dalszej kolejności analizie

Siła odśrodkowa – siła bezwładności, która działa na ciało poruszające się po okręgu

Polarność cząsteczki – cecha wynikająca z niezerowego momentu dipolowego, powstałego w wyniku nierównomiernego rozłożenia ładunku w cząsteczce

Adsorpcja – proces wiązania się cząsteczek na powierzchni lub granicy rozdziału faz

Analit – oznaczany składnik próbki badanej (obiekt analityczny)

Chromatogram – wynik rozdzielania składników mieszaniny jednorodnej na nośniku (fazie stacjonarnej) przy udziale fazy ruchomej (eluentu)

Ekstrakcja – wyodrębnianie składnika lub składników mieszaniny metodą dyfuzji (wspomaganej konwekcją w trakcie wytrząsania) do cieczy lepiej rozpuszczających te związki chemiczne.

Ekstrakt (wyciąg) – roztwór składający się z wyekstrahowanych substancji uzyskany po zakończeniu procesu ekstrakcji

niepolarnych (benzyna). Dysponując takimi informacjami, botanik kontynuował swoje badania, których celem było rozdzielanie składników mieszaniny, obecnych w ekstraktach roślin zielonych.

Opisywane doświadczenie polegało na zaadsorbowaniu składników mieszaniny stanowiącej ekstrakt roślinny z mieszaniną acetonu i etanolu na kredzie [8]. Sproszkowany węgiel wapnia został ciasno upakowany w kolumnie (rurce szklanej), na szczyt której została wprowadzona próbka. W omawianym przypadku wskutek różnego powinowactwa poszczególnych składników próbki

do nośnika (fazy stacjonarnej – polarna) przemieszczały się one z różną szybkością ze strumieniem fazy ruchomej (eluentu) – eteru naftowego (Rysunek 4B). Substancje, które charakteryzował moment dipolowy różny od zera (związki polarne), wykazywały większe powinowactwo do fazy stacjonarnej. W efekcie te, które były bardziej polarne (barwniki zielone), silniej oddziaływały z polarnym nośnikiem, wykazywały większą retencję (poruszały się w układzie wolniej). Z kolei, substancje mniej polarne/niepolarne wykazywały większe powinowactwo do niepolarniej fazy ruchomej, a w konsekwencji porusza-

ły się szybciej (wykazywały mniejszą retencję) [7].

Obecnie chromatografia jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik analitycznych. Z powodzeniem stosowana jest między innymi w analizie próbek biologicznych (oznaczanie substancji obecnych we krwi, moczu ślinie itp.), farmaceutycznych (oznaczanie substancji czynnych i zanieczyszczeń w preparatach leczniczych), środowiskowych (oznaczanie toksyn w wodzie, glebie i powietrzu). W XX i XXI wieku znacznemu postępowi technologicznemu uległa aparatura służąca rozdzielaniu chromatograficznemu (Rysunek 6).

Czas na eksperyment. Jak z mieszaniny jednorodnej uzyskać pojedyncze substancje? Rozdzielanie barwników spożywczych i barwników obecnych w tuszu z flamastra.

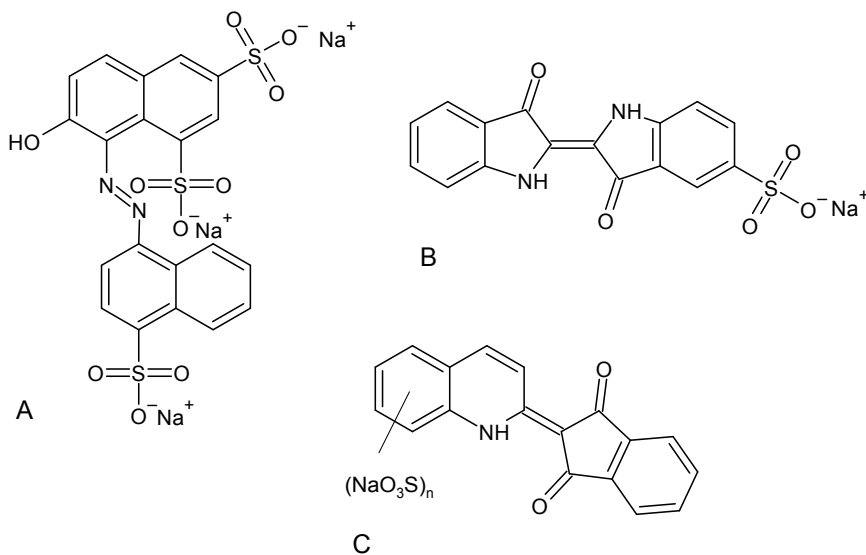
Celem ćwiczenia jest przybliżenie Czytelnikom zagadnień związanych z wykorzystaniem chromatografii w życiu codziennym, na przykładzie rozdzielania składników mieszaniny barwników spożywczych oraz barwników wchodzących w skład tuszu z flamastra.

Próbki badane

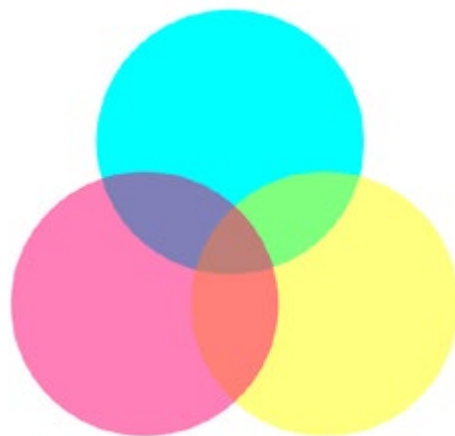
Eksperyment można wykonać dokładnie w ten sam sposób (opis procedury poniżej) wykorzystując dwie różne mieszaniny. W pierwszym przypadku procesowi rozdzielania chromatograficznego może zostać poddana, samodzielnie przygotowana, mieszanina barwników spożywczych.

W tym celu należy przenieść po 1-2 krople każdego z wybranych barwników do osobnego naczynka, a następnie wymieszać wszystkie składniki do otrzymania jednorodnej barwy. Jak widać na rysunku 7, wybrane barwniki spożywcze to związki chemiczne różniące się strukturą cząsteczek, a co za tym idzie również właściwościami fizykochemicznymi (w tym polarnością cząsteczek). Związki te dodawane są do żywności, aby nadać, przywrócić lub poprawić barwę produktu.

Kolejną rozdzielaną mieszaniną mogą być barwniki, stanowiące składniki tuszu, np. z czarnego czy zielonego flamastra. W tych przypadkach najczęściej barwa danego flamastra powstaje w wyniku zmieszania ze sobą w okre-



Rysunek 7. Poglądowe struktury chemiczne wybranych barwników spożywczych: A – czerwień kosenilowa (E124) – barwnik czerwony, B – indygotyna (E132) – barwnik niebieski, C – żółcień chinolinowa (E102) – barwnik żółty.



Rysunek 8. Diagram kołowy kolorów podstawowych i ich pochodnych

ślonym stosunku kilku barwnych związków. I tak na przykład, kolor zielony można otrzymać poprzez połączenie barwy żółtej i niebieskiej, zgodnie z zamieszczonym diagramem [11] (Rysunek 8).

Materiały i odczynniki

Wszystkie potrzebne do wykonania zaprojektowanych doświadczeń odczynniki i materiały są ogólnodostępne.

- Bibuła filtracyjna (opcjonalnie filtry do kawy lub chusteczka higieniczna),
- Kolorowe flamastry (opcjonalnie tusze do drukarki atramentowej),
- Sznurek (opcjonalnie można zamienić go na bibułę),
- Barwniki spożywcze, w tym barwnik: czerwony (E124), niebieski (E132) i żółty (E102),
- Ocet spożywczy,
- Krystalizator (lub inne niskie szklane naczynie),
- Zlewka o pojemności 250 ml,
- Pipeta Pasteura (lub wykałaczka, pipeta automatyczna).

Wykonanie doświadczenia.

Chromatografia bibułowa – rozwijanie chromatogramu sposobem odśrodkowym

W celu rozdzielania składników tuszu z flamastra należy:

1. Przebrać ocet do krystalizatora (lub niskiego naczynka). Wysokość warstwy cieczy w naczyniu powinna zawierać się w zakresie od 2 do 4 cm.



Rysunek 9. Przykładowy zestaw potrzebny do wykonania ćwiczenia dotyczącego rozdzielania składników mieszanin barwników techniką chromatografii bibułowej.



1



2

2. Wyciąć z bibuły filtracyjnej koło o średnicy od 1 do 2 cm większej od średnicy wykorzystywanego naczynka. Koło musi być na tyle duże, aby mogło swobodnie leżeć na brzegach naczynia.
3. Wykonać na środku wyciętego koła małą dziurkę za pomocą wykałaczki.
4. Nanieść próbkę na bibułę i pozostawić do wyschnięcia.
5. Włożyć w dziurkę sznurek lub zrolowany pasek bibuły, którego długość powinna odpowiadać wysokości naczynia.
6. Położyć na krystalizatorze przygotowaną płytkę z naniesioną wcześniej próbą. Końcówka sznurka powinna być zanurzona w roztworze.
7. Poczekać do momentu, aż będzie widoczny efekt rozdzielania składników próbki na bibułce.

Chromatografia bibułowa – rozwijanie chromatogramu sposobem wstępującym

W celu rozdzielania składników mieszaniny barwników spożywczych należy:

1. Wlać około 10 ml octu do zlewki o pojemności 250 ml.
2. Wyciąć z bibuły filtracyjnej paski o szerokości 1,5 cm. Ich długość powinna odpowiadać wysokości naczynia pomniejszonej o 1,5 cm. Paski zamontować na patyku (ołówku), zgodnie z zamieszczonym schematem.
3. Używając pipety nanieść próbkę mieszaniny barwników na paski i pozostawić do wyschnięcia.
4. Umieścić paski z bibuły z naniesioną wcześniej próbą w zlewce, opierając patyk na brzegach naczynia. Końcówki pasków powinny być zanurzone w roztworze.
5. Poczekać do momentu, aż będzie widoczny efekt rozdzielania składników próbki na bibułce.

Interpretacja uzyskanych wyników

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano barwne chromatogramy. Rozpoczynając interpretację wyników od bibuły, na której rozdzielane były substancje obecne w tuszu z flamastra, można zaobserwować dwa intensywne kolory: niebieski i czerwony, tworzące kręgi. W przypadku, w którym rozdzielaniu poddano mieszaninę barwników spożywczych, na chromatogramach widoczne są pasma/plamki odpowiadające barwie niebieskiej, zielonej, żółtej i czerwonej. Liczba zaobserwowanych barw będzie oczywiście zależna od tego, z ilu barwników zostanie przygotowana mieszanina.

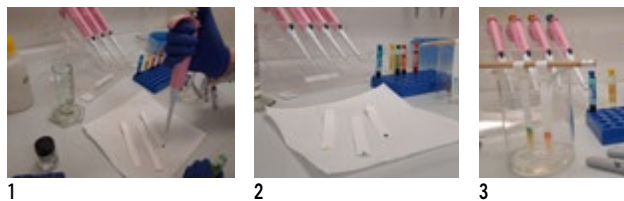


3



4

Rysunek 10. Ilustracje obrazujące przebieg doświadczenia. Rozwijanie chromatogramu sposobem odśrodkowym. Numery od 1 do 4, przypisane poszczególnym zdjęciom odpowiadają kolejnym etapom wykonania ćwiczenia.



Rysunek 11. Ilustracje obrazujące przebieg doświadczenia. Rozwijanie chromatogramu sposobem wstępującym. Numery od 1 do 4, przypisane poszczególnym zdjęciom, odpowiadają etapom wykonania ćwiczenia.

Podsumowanie i wnioski:

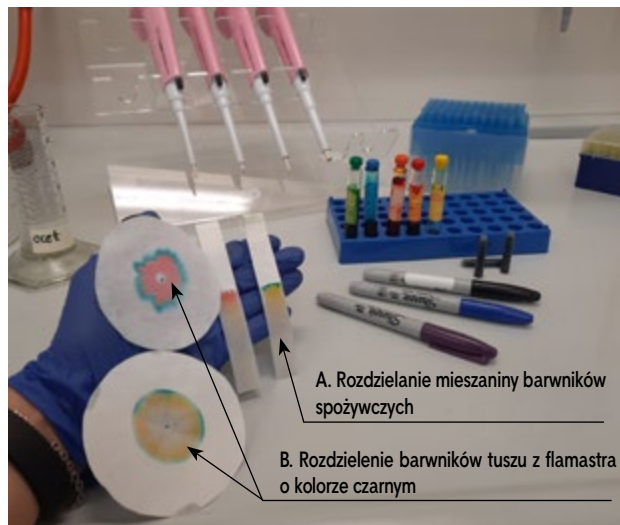
Poszczególne barwniki stanowiące składniki mieszanin uległy rozdzielaniu na bibule filtracyjnej (fazie stacjonarnej). Związki te różni budowa oraz właściwości fizykochemiczne, w tym polarność cząsteczek. Pociąga to za sobą różnice w rozpuszczalności (powinowactwie) oznaczanych substancji do fazy ruchomej i stacjonarnej. Te, które wykazują większe powinowactwo do fazy stacjonarnej, przemieszczają się wolniej w nośniku. Na zamieszczonych rysunkach plamki/pasma odpowiadające tym substancjom leżą najbliżej miejsc naniesienia próbki (tzw. linia startu). Różnice w budowie, a przede wszystkim właściwościach fizykochemicznych składników analizowanych mieszanin jednorodnych umożliwiły ich efektywne rozdzielanie. W omawianym przypadku faza stacjonarna to bibuła filtracyjna, która wykonana jest z włókien celulozowych, a więc jest to nośnik o właściwościach polarnych. Wykorzystywana faza ruchoma to ocet, czyli 10-procentowa mieszanina kwasu octowego i wody. W tym układzie faza stacjonarna jest bardziej polarna niż faza ruchoma. Rozpatrując przykład zobrazowany na rysunku 12 można stwierdzić, że cząsteczki barwnika czerwonego są bardziej polarne niż barwnika niebieskiego.

Natalia Litwicka

Dr Justyna Piechocka*

Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

*justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl



Rysunek 12. Wyniki doświadczeń – barwne chromatogramy uzyskane przy rozwijaniu A – wstępującym, B – ośrodkowym.

Bibliografia:

- [1] <https://sjp.pwn.pl/>, dostęp z dnia 10.01.2021r.
- [2] J. Kulawik, T. Kulawik, M. Litwin, *Chemia Nowej Ery. Podręcznik od chemii dla klasy siódmej szkoły podstawowej*, Nowa Era Sp. z o.o., 2020, 13-29.
- [3] <https://epodreczniki.pl/ksztalcenie-ogolne/szkola-ponadpodstawaowa/chemia>, dostęp z dnia 09.01.2021 r.
- [4] <https://www.lenntech.pl/wirowanie-i-wirowki.htm>, dostęp z dnia 19.01.2021r.
- [5] T. Rappon, J.A. Sylvestre, M. Rappon, Flotation of Mineral and Dyes: A Laboratory Experiment for Separation Method Molecular Hitchhikers, *Journal Chemistry Education* 2016, 93, 4, 708–712.
- [6] P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, *Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku*, Uniwersytet Gdański, 2010, 139-150; 198-216.
- [7] Z. Witkiewicz, J. Kałużna-Czaplińska *Podstawy chromatografii i technik elektromigracyjnych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2005, 219-244; 343-345.
- [8] M. Tsweet, Physical chemical studies on chlorophyll adsorptions, *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*, 1906, 24, 316-323 – w tłumaczeniu na język angielski przez Henry'ego M. Leicester, *Book in chemistry, 1900-1950, The British Journal for the History of Science Cambridge, MA: Harvard*, 1968.
- [9] B. Pokorska, J. Urbanski, J. Lilpop, Barwniki fotosyntetyczne. Rozdział chromatograficzny i identyfikacja barwników fotosyntetycznych liści, Warszawa, 2018, Szkoła Festiwalu Nauki; <https://biocen.edu.pl/wp-content/uploads/2018/08/barwniki-fotosyntetyczne-scenariusz-volvox.pdf>, dostęp z dnia 20.01.2021r.
- [10] K. Stojowska-Swędryńska, Skrypt do ćwiczeń laboratoryjnych z biochemii; Rozdział barwników liści metodą kolumnowej chromatografii adsorpcyjnej, Katedra Biochemii Ogólnej i Medycznej, Uniwersytet Gdański, 2018, 17-21.
- [11] J. Sherma, Advances in the thin-layer chromatographic forensic analysis of inks, *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 2016, 39, 12, 549–557.

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2021 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2021* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- **e-mail:** szewczyk24@gmail.com ■ **telefonicznie:** 606 201 244 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Prenumerata 2021

Cena prenumeraty w 2021 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00

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** dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata-2021/

WYDANIA SPECJALNE

w wersji elektronicznej – pliki PDF



Co nam pomaga?
Co nam szkodzi?

42 propozycje



- Substancje i ich przemiany
- Woda i roztwory wodne
- Wewnętrzna budowa materii
- Kwasy
- Wodorotlenki
- Sole
- Węgiel i jego związki z wodorem
- Jednofunkcyjne pochodne węglowodorów
- Aminokwasy, białka i cukry

Ceny
od 10 zł
w tym
8% VAT



Szkolne
eksperymenty

283 zadania



Pełnowartościowe, ale tańsze!



ROCZNIKI 2020

50% taniej

(oferta ważna do wyczerpania zapasów)

Szczegóły i formularz zamówienia na stronie www.aspress.com.pl/roczniki/