

# SKRYPT DLA NAUCZYCIELA – MATEMATYKA, FIZYKA, CHEMIA



Projekt współfinansowany z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Mazowiecki Kurator Oświaty  
Al. Jerozolimskie 22, 00-024 Warszawa



POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## SPIS TREŚCI

SZUKAMY EINSTEINA .....	4
<b>MATEMATYKA.....</b>	<b>8</b>
PARADOKSY RACHUNKU PRAWDOPODOBIEŃSTWA .....	9
SKRZYŃKA Z NARZĘDZIAMI MŁODEGO KOMBINATORYKA .....	13
KOMPLETNY CHAOS JEST NIEMOŻLIWY .....	17
SZCZĘŚCIE, CAŁKA I NIESKOŃCZONOŚĆ .....	21
LICZBY WOKÓŁ NAS .....	26
KRZYWIZNA NA PŁASZCZYŹNIE I W PRZESTRZENI .....	29
KOLOROWANIE JAKO NARZĘDZIE UNIKANIA KONFIKTÓW.....	36
INWERSJA NA PŁASZCZYŹNIE.....	39
GEOMETRIA JEST PROSTA.....	45
PIERWSZE KROKI W ŚWIECIE FRAKTALI .....	49
<b>FIZYKA.....</b>	<b>54</b>
OD ŁUCZYWA DO LASERA .....	55
FIZYKA ARYTMII CZYLI JAK FIZYCY WSPÓŁPRACUJĄ Z KARDIOLOGAMI, KTÓRA GODZINA JEST NA BIEGUNIE I JAK UCZESAĆ JEŻA? .....	61
OD KWARKÓW DO GROMAD GALAKTYK – BUDOWA I DZIEJE WSZECHŚWIATA.....	68
ŚWIATŁOWODY .....	78
HOLOGRAFIA? JAKIE TO PROSTE.....	88
OGNIWA I AKUMULATORY – OD BATERII Z BAGDADU DO SAMOCHODU NA WODÓR. ....	96
FOTOWOLTAIKA, CZYLI JAK FIZYK KORZYSTA ZE SŁOŃCA.....	105
LHC - CZYLI BIG BANG W LABORATORIUM .....	108
NANOTECHNOLOGIE – FIZYKA W SKALI NANO, NANOSTRUKTURY I ICH ZASTOSOWANIA .....	112
OPTYCZNE PODSTAWY NIEWIDZIALNOŚCI.....	117
<b>CHEMIA .....</b>	<b>122</b>
„NIE ŚWIĘCI GARNKI LEPIĄ...” .....	123
CHEMIA DLA OPORNYCH – IGRANIE Z OGNIEM.....	129
„W POSZUKIWANIU NICI ARIADNY” .....	135
JAK ODRÓŻNIĆ pH OD PECHA? .....	138

NIECH MOC BĘDZIE Z WAMI – PROBLEMY ENERGETYCZNE .....	142
CO W KOMÓRCE PISZCZY - RZECZ O MINIATUROWYCH BATERIACH LITOWYCH I LITOWO-JONOWYCH .....	146
RZECZ O PRZEŁAMYWANIU BARIER.....	150
CZY MOŻNA POLUBIĆ CHEMIĘ ORGANICZNĄ? .....	157
WIESZ CO JESZ – CHEMIA SPOŻYWCZA .....	164
HISTORIA MYCIA, PRANIA I UPIĘKSZANIA .....	171



## SZUKAMY EINSTEINA

### ***Jak to zrobić?***

Rozpoczynamy walkę o przyszłość Polski! Ta walka rozegra się na międzynarodowych rynkach, ale zacznie się w instytucjach, laboratoriach i w fabrykach. Mogą ją wygrać nie wodzowie i bohaterscy żołnierze, a odkrywcy, wynalazcy i inżynierowie. Dziś liczą się światłe umysły. O sukcesie narodów decyduje wykształcenie.

Poszukujemy zatem Einsteinów, Edisonów, Koperników, Czochralskich Skłodowskich-Curie. Prawdopodobnie żyją wśród nas. Wielu z nich zasiada dziś w szkolnych ławkach. Jak ich wyłowić z tysięcy uczniów? Co pobudzi ich ciekawość i pasję poznawczą? Jak nie zniechęcić ich do nauki? Jak skłonić chłopców i dziewczęta do studiowania na kierunkach ścisłych i technicznych? Bez armii dobrze wykształconych inżynierów, matematyków, chemików i biologów nie mamy szans na sukces w dzisiejszym, tak szybko rozwijającym się, świecie.

Materiały filmowe, które przedstawiamy Państwu w prezentowanej publikacji to efekt działań podjętych w ramach projektu „Szukając Einsteina - Akademia Umysłów Ścisłych”, realizowanego przez Kuratorium Oświaty w Warszawie w Partnerstwie z Politechniką Warszawską.

Nagrane wykłady nie mają zastąpić lekcji szkolnych. Z pewnością jednak są doskonałym materiałem uzupełniającym zarówno dla nauczyciela, jak i dla ucznia.

Najlepsi wykładowcy z uczelni przygotowali atrakcyjne wykłady, które zostały profesjonalnie zarejestrowane. Naukowcy z Politechniki Warszawskiej i nauczyciele – dydaktycy wybrali najciekawsze tematy, które dziś, w początkach XXI wieku budzą największe zainteresowanie. Dotyczą one wielu dziedzin wiedzy - od matematyki aż po inżynierię materiałową. Każdemu z wykładów poświęcony został jeden rozdział w specjalnie przygotowanym *Podręczniku dla nauczyciela*. Zawiera on nie tylko przypomnienie treści wykładu, ale także pozwala nauczycielowi poszerzyć swoją wiedzę na prezentowany temat. Dzięki temu nauczyciel może lepiej pełnić rolę przewodnika swoich uczniów.

### ***Jak korzystać z tak przygotowanych materiałów?***

Najprostsze jest odtworzenie całego wykładu na zajęciach fakultatywnych w szkole. Tych wykładów jest wiele. Mogą one wzbogacić zajęcia w ramach kół zainteresowań lub dodatkowe zajęcia poszerzające wiedzę. Taki seans daje możliwość obcowania z wykładowcami Politechniki Warszawskiej, do której w przyszłości być może trafi część uczniów. Liczymy na to, że po takim spektaklu część widzów sama zajrzy do Internetu, encyklopedii lub sięgnie po odpowiedni podręcznik, by dowiedzieć się nieco więcej na przedstawiony temat. Dla niektórych wykład będzie inspiracją do własnych poszukiwań, pomoże także w wyborze drogi



życiowej. Dzięki niemu młodzi ludzie lepiej zorientują się w ofercie jednej z największych uczelni technicznych w kraju.

Oczywiście, byłoby znakomicie, gdyby nauczyciel wykorzystał wykład do rozmowy z uczniami. Może to być dyskusja o obejrzanych doświadczeniach, poznanych materiałach, perspektywach ich zastosowań. Warto również zachęcić uczniów, by sami postarali się poszukać w swoim otoczeniu, tego co przygotowują producenci lub naukowcy.

Jeśli w szkole istnieje laboratorium fizyczne czy pracownia chemiczna warto pokusić się o odtworzenie niektórych z prezentowanych doświadczeń. Czy uzyskiwane wyniki są podobne? Czy łatwo jest powtórzyć obejrzone eksperymenty?

Oczywiście, sfilmowane materiały dają nauczycielowi znacznie więcej możliwości. Wymaga to nieco więcej pracy, ale też efekty mogą być znakomite. Połączenie nagranych fragmentów wykładu z komentarzem nauczyciela, a także z pokazem zostanie lepiej zapamiętane przez uczniów.

W niektórych klasach można pokusić się także o realizację inscenizacji wybranego tematu. Mogą to być np. scenki ilustrujące odkrycie niezwykłych właściwości materii. Warto by zawierały one na przykład powtórzenie doświadczeń widzianych podczas wykładu. Uczniowie przeprowadzający te eksperymenty z pewnością lepiej je zapamiętają. Można spróbować także realizacji scenek pokazujących drogę prowadzącą do odkryć prezentowanych przez wykładowcę. Ich przygotowanie ułatwi na przykład książka „Uczeni w Anegdocie” Andrzeja Kajetana Wróblewskiego lub inne publikacje z historii nauki.

W przypadku inscenizacji nie chodzi o wielkie i długie dramaty. Powinny to być krótkie teksty, łatwe do opanowania przez uczniów, a zajmujące nie więcej niż 10 -15 minut. Przykłady takich scenek, które pomogą w zrozumieniu myślenia i wnioskowania dawnych uczonych można znaleźć np. w poradniku „Jak uatrakcyjnić lekcje fizyki ?” Marii Fijałkowskiej.

W wielu przypadkach warto popuścić wodze fantazji i zastanowić się, jaki będzie świat za 20 lat, gdy obecni uczniowie po ukończeniu studiów trafią do pracy. W jakich kierunkach będą prowadzili badania, gdzie zastosują poznane prawa i zjawiska? To przecież będzie ich świat. Dzięki mądrym wsparciu nauczyciela mogą otrzymać na drogę dobry „kompas” wskazujący drogę.

Materiał filmowy zapisany na płycie można przenieść do pamięci komputera. Warto skorzystać z jednego z bezpłatnych programów do obróbki materiałów filmowych. Może to być program VLC, NeroVision lub MovieMaker. Przed zajęciami nauczyciel może podzielić cały wykład na mniejsze, jedno tematyczne części. Do każdej z tych części warto przygotować sobie własny komentarz zawierający np. historię odkrycia danego zjawiska czy materiału, anegdoty o uczonych, którzy pracowali w tej dziedzinie, próbki lub przedmioty zawierające omawiane rozwiązanie (nazwijmy je rekwizytami) lub prawo fizyki, itd.



Podzielony materiał filmowy wstawiamy do prezentacji PowerPoint (lub podobnej) i uzupełniamy o slajdy, które wprowadzą komentarze przygotowane przez nauczyciela. W prezentacji mogą się także znaleźć fotografie, wykresy, a nawet reklamy towarów, jeśli zawierają one np. nowy materiał kompozytowy, o którym mowa na wykładzie.

Oczywiście, w tym przypadku wykład 45 minutowy, uzupełniony przez nauczyciela, może trwać znacznie dłużej. W sytuacji, gdy nie dysponujemy nadmiarem czasu można zastanowić się nad usunięciem niektórych wątków.

Dla chętnych nauczycieli istnieje także możliwość wykorzystania w prezentacji tylko najciekawszych lub najtrudniejszych pokazów i eksperymentów. Warto wykorzystać to, czego nie da się pokazać w warunkach szkolnych. Pozostałe elementy wykładu nauczyciel będzie realizował sam, na żywo, przed uczniami. Wykład naukowca z Politechniki Warszawskiej będzie wówczas inspiracją oraz źródłem materiałów filmowych. Nawet jeśli niektóre doświadczenia lub pokazy wypadną nieco gorzej, to z pewnością zostaną lepiej zapamiętane przez uczniów. Oczywiście byłoby idealnym, gdyby sami uczniowie mogli w trakcie takiej prezentacji brać udział w eksperymentach lub zabawach.

W przypadku wyjątkowo dużego zainteresowania uczniów daną dziedziną wiedzy warto po obejrzeniu wykładu lub zrealizowaniu prezentacji z wykorzystaniem fragmentów materiału filmowego wybrać się z wycieczką na uczelnię lub do ciekawego zakładu produkcyjnego.

Uczniowie, przygotowani wcześniej przez nauczyciela, z pewnością chętnie wybiorą się do Centrum Nauki Kopernik. Warto jednak pamiętać o tym, że pojemność Centrum jest ograniczona. Można zatem skorzystać z podobnych, choć znacznie skromniejszych placówek w Trójmieście lub wybrać się na wystawę Science Center „Spectrum” do Berlina (<http://www.sdtb.de/Spectrum.4.0.html>). Przy dobrej organizacji taka wycieczka zajmuje dobę, ale daje ogromne możliwości edukacyjne. Podobnie atrakcyjnym miejscem jest Experimentarium w Kopenhadze (<http://www.experimentarium.dk>), które również oferuje wiele pokazów i doświadczeń przygotowanych z myślą o uczniach.

Liczne szkoły organizują wyjazdy autokarowe do ośrodka CERN pod Genewą (<http://public.web.cern.ch/public/>), gdzie znajduje się największy na świecie przyspieszacz protonów i wiele innych urządzeń naukowych. Po drodze można zwiedzić także GSI Darmstadt ([www.gsi.de](http://www.gsi.de)). Dla uczniów są przygotowane specjalne programy ([http://www.gsi.de/informationen/education/schuelerlabor/index\\_e.html](http://www.gsi.de/informationen/education/schuelerlabor/index_e.html)). Taka wycieczka pozwala poznać nie tylko problemy związane z budową materii i historią Wszechświata, ale także nowe materiały (np. nadprzewodniki) oraz tematykę współczesnych badań naukowych.

Uzupełnieniem niektórych wykładów mogą być filmy z serii „Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego przedstawia:”. Umożliwiają one zajrzenie do laboratoriów i instytutów naukowych w celu poznania prowadzonych tam prac oraz



osiągnięć polskich naukowców. W połączeniu z wykładami filmy te stwarzają możliwość przeprowadzenia serii ciekawych, niebanalnych zajęć pozalekcyjnych.

Oczywiście, zaproponowane powyżej sposoby wykorzystania wykładów i pomocy naukowych z cyklu „Szukając Einsteina” to tylko początek. Najprawdopodobniej zdolni i zaangażowani nauczyciele sami wymyślą wiele innych zastosowań nagranych materiałów- od konkursów do rozwijających się kółek zainteresowań.

Mamy nadzieję, że dzięki ciekawszym, pobudzającym wyobraźnię lekcjom za kilka, kilkanaście lat doczekamy się młodych inżynierów i naukowców, którzy osiągną sukcesy w świecie. Współczesnych Einsteinów.

Oby!



# MATEMATYKA

---

Projekt współfinansowany z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Mazowiecki Kurator Oświaty  
Al. Niepodległości 22, 00-026 Warszawa



WYDZIAŁ INŻYNIERIA WARSZAWY  
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY





## PARADOKSY RACHUNKU PRAWDOPODOBIEŃSTWA

*dr Krzysztof Bryś*

Celem wykładu jest pokazanie, że w przypadku modelowania zjawisk losowych, do oceny szans zajścia określonego zdarzenia losowego nie wystarcza intelekt i intuicja.

Z pomocą przychodzi jednak nauka, a konkretnie stosunkowo młoda gałąź matematyki zwana rachunkiem prawdopodobieństwa, zajmująca się budowaniem modeli matematycznych zjawisk losowych. Często zdarza się, że uczeń, który nie ma problemów z rozwiązywaniem trudnych zadań z pozostałych działów matematyki, nie radzi sobie rachunkiem prawdopodobieństwa. Wśród przyczyn takiego stanu rzeczy można wymienić zbytnią wiarę uczniów (ale nie tylko uczniów) we własną intuicję i inteligencję. Tymczasem nierzadko zdarza się również, że uczeń niezbyt radzący sobie z matematyką, doskonale radzi sobie z zadaniami z rachunku prawdopodobieństwa. Ten dział matematyki daje takie możliwości ze względu na to, że do rozwiązania tych zadań potrzebna jest jedynie umiejętność prawidłowego posługiwania się narzędziami, do których opanowania praktycznie nie jest potrzebna wiedza zdobyta na poprzednich etapach edukacji. Znane są przypadki sławnych matematyków, takich jak np. d'Alembert, którzy w zetknięciu z niektórymi zagadnieniami z rachunku prawdopodobieństwa wskazywali niepoprawne rozwiązania uzasadniając ich poprawność swoją wiedzą i doświadczeniem. Ten wykład ma na celu pokazanie, że ta gałąź matematyki nie ma wcale nic wspólnego z magią.

Nawet w przypadku prawidłowych wyników, z którymi nasza intuicja nie godzi się i stanowczo protestuje, można znaleźć precyzyjne uzasadnienie. Podczas tego wykładu wprowadzone zostają wszystkie narzędzia niezbędne do precyzyjnego wyjaśnienia słynnego paradoksu Monty Halla. Wyjaśnienia sprzecznego z tym co podpowiada intuicja, ale opartego na twardym rozumowaniu matematycznym i wykorzystującego bardzo proste a zarazem bardzo silne narzędzie, jakim jest wzór Bayesa.

Warto przypomnieć w tym miejscu na czym polega słynny paradoks Monty Halla (dokładnie opisany podczas wykładu). Gracz ma do wyboru trzy bramki: A, B, C. Za jedną z nich jest nagroda (samochód). Gracz wybiera jedną z bramek, powiedzmy A. Prowadzący odsłania jedną z dwóch pozostałych, ale taką, za którą nie ma nagrody, a następnie pyta gracza, czy chce zmienić swój pierwotny wybór. Co powinien zrobić gracz? Zostały dwie bramki – ta którą wybrał na początku i druga dotąd nieodkryta. Czyli intuicja podpowiada, że można nie zmieniać początkowo



wybranej bramki na inną, bo szanse, że nagroda jest za każdą z nich są takie same. Ale intuicja nie ma racji. Swoją sławę paradoks Monty Halla zawdzięcza między innymi temu, że niepoprawną odpowiedź podało wielu znanych matematyków. Nawet przeciwko formalnemu dowodowi potwierdzającemu rozwiązanie sprzeczne z intuicją protestował słynny węgierski matematyk Paul Erdos.

W trakcie Pikniku Naukowego przeprowadziliśmy wraz ze studentami PW, eksperyment. Paradoks Monty Halla ukryliśmy za bajką o złym smoku i księżniczce więzionej w jednej z trzech wież. Stoisko odwiedzali ludzie w wieku od lat 3 do 103 i większość nie wiedziała, że poprawna strategia polega na zmianie pierwotnego wyboru. Niektórzy odkryli podobieństwo pomiędzy tą zagadką a słynnym paradoksem i przytaczali poprawną odpowiedź. Nikt jednak nie potrafił tego paradoksu wyjaśnić, mimo że z pozoru proste uzasadnienie istnieje. Otóż zakładając, że nagroda jest z jednakowym prawdopodobieństwem ukrywana za każdą z bramek, mamy trzy jednakowo prawdopodobne sytuacje. Jak widać z poniższej tabeli w dwóch z trzech przypadków (gdy nagroda jest za którąś z bramek niewybranych pierwotnie przez gracza) zmiana decyzji spowoduje wybranie bramki z nagrodą (druga, ta bez nagrody, z pierwotnie niewybranych bramek zostanie otwarta przez prowadzącego, zatem zmiana będzie zmianą wyboru na bramkę z nagrodą). Tylko w jednym przypadku (gdy nagroda jest za bramką pierwotnie wybraną) zmiana decyzji będzie błędną decyzją. Zatem zmiana wybranej bramki na drugą pozostałą daje dwa razy większe szanse na zdobycie nagrody niż pozostanie przy pierwotnie wybranej. Takie proste wyjaśnienie tego paradoksu przytaczane przez nas spotykało się najczęściej z reakcją „muszę to sobie jeszcze w domu przemyśleć”.

Bramka A (pierwotnie wybrana)	Bramka B	Bramka C	Pozostanie przy wybranej bramce	Zmiana wybranej bramki
Nagroda			DOBRCZE	ŹŁE
	Nagroda	Otwarta	ŹŁE	DOBRCZE
	Otwarta	Nagroda	ŹŁE	DOBRCZE

Zachodzi zatem pytanie, czy do walki z intuicją nie należy wytoczyć działa mocniejszego. Takim działem jest niewątpliwie wzór Bayesa. Opanowanie sztuki posługiwania się nim z pewnością nie okaże się dla ucznia niepotrzebne. Nawet jeśli proste uzasadnienie paradoksu Monty Halla okazuje się dla ucznia wystarczające, to nabyte umiejętności pozwolą przyszłemu sędziemu, policjantowi, lekarzowi, nauczycielowi, fizykowi, chemikowi czy przedsiębiorcy uniknąć pułapek czyhających na osoby, które nie potrafią poprawnie analizować związków przyczynowo-skutkowych.

Wykład rozpoczyna się od opisu sytuacji, z którą ma do czynienia gracz w paradoksie Monty Halla i zadania pytania, jaką decyzję powinien podjąć. Następnie

wprowadzone zostają elementarne pojęcia rachunku prawdopodobieństwa, takie jak doświadczenie losowe czy zdarzenie losowe. Pozwala to na przyswojenie treści wykładu przez osoby, które nigdy wcześniej nie zetknęły się z tym działem matematyki. Uczeń, który miał już z tym do czynienia może tą część wykładu ominąć, choć może również wykorzystać okazję na powtórzenie sobie przyswojonego wcześniej materiału. Po wprowadzeniu klasycznej definicji prawdopodobieństwa pojawiają się przykłady pokazujące, kiedy wolno z niej korzystać i jak należy robić to poprawnie. Po przerwie, w drugiej części wykładu pojawia się prawdopodobieństwo warunkowe oraz przykłady pokazujące, że posiadanie informacji o zajściu pewnego zdarzenia może prowadzić do diametralnej zmiany prawdopodobieństwa interesującego nas zdarzenia. Następnie wprowadzone zostaje pojęcie pełnego układu zdarzeń, jako zbioru potencjalnych przyczyn zajścia danego zjawiska. Związek przyczynowo-skutkowy może z powodzeniem być ilustrowany graficznie za pomocą drzewka. Jak pokazują przykłady pojawiające się w trakcie wykładu, stworzenie takiego modelu znacznie ułatwia zrozumienie wzoru na prawdopodobieństwo całkowite i wzoru Bayesa, które pojawiają się w dalszej części wykładu. Następnie podano przykład, który pokazuje, jak za pomocą tego ostatniego wzoru można obliczyć prawdopodobieństwo zdarzenia, że określona przyczyna spowodowała dany skutek. Na zakończenie, to samo narzędzie zostaje użyte do wyjaśnienia paradoksu Monty Halla. Okazuje się, że prawdopodobieństwo tego, że to nagroda za bramką A, czyli bramką wskazaną pierwotnie przez gracza wywołała określone zachowanie prowadzącego, czyli odkrycie bramki powiedzmy B wynosi tylko  $1/3$ . Prawdopodobieństwo, że zachowanie to zostało wywołane faktem, że nagroda jest za bramką C wynosi  $2/3$ .

Wykorzystanie wzoru Bayesa prowadzi do wielu zdumiewających wyników. W Zeszytach Ćwiczeń dla ucznia można znaleźć rozwiązania starszych (w sensie historycznym) wersji paradoksu Monty Halla, czyli paradoks więźnia i paradoks Bertranda. Oprócz tego pojawiają się tam również przykłady zadań, które mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i w życiu codziennym. Okazuje się, że niepoprawna analiza związku przyczynowo-skutkowego a w szczególności brak umiejętności prawidłowego korzystania z wzoru Bayesa, może mieć poważne skutki. Z obliczeń, które można znaleźć w Zeszytach Ćwiczeń, wynika przykładowo, że nie powinien popadać w depresję pacjent dowiadując się od lekarza o tym, że test, który u 99% chorych osób wykrywa pewną rzadką chorobę, dał u niego wynik pozytywny. Wzór Bayesa pokazuje, że prawdopodobieństwo występowania tej choroby u niego nie wynosi wcale 0.99 lecz może być nawet rzędu 0.01. Nie trzeba chyba dodawać, że to przede wszystkim lekarz powinien umieć wyjaśnić prawidłowo znaczenie wyniku testu. Z drugiej strony wiedza taka może przydać się każdemu, by nie być zdany na „wiedzę lub niewiedzę” lekarza czy sędziego. Z kolei policjant prowadzący śledztwo nawet jeśli wie, że osoby wykonujące pewną rzadką profesję z dużym prawdopodobieństwem (np. około 0.9) mogłyby być sprawcami określonego



przestępstwa, to jednak prawdopodobieństwo, że osoba wykonująca ten zawód dopuściła się tego czynu, jeśli wiadomo, że przestępstwo miało miejsce, jest bardzo małe (np. około 0,1). Również pozytywny wynik testu DNA nie musi oznaczać pewności, że sprawca został wykryty. Wiele przykładów zastosowań wzoru Bayesa w życiu codziennym można znaleźć w literaturze.

### Słownik pojęć kluczowych

**doświadczenie losowe** – doświadczenie, którego wynik nie jest znany, ale dla potrzeb budowy modelu matematycznego zakłada się, że znamy zbiór wszystkich potencjalnych wyników;

**zdarzenie losowe** – wynik doświadczenia losowego;

**zdarzenie elementarne** – niepodzielny, rozłączny z pozostałymi wynik doświadczenia losowego;

**prawdopodobieństwo** – miara szans zajścia zdarzenia losowego;

**prawdopodobieństwo warunkowe** – prawdopodobieństwo zajścia danego zdarzenia A pod warunkiem, że zaszło inne zdarzenie B (ocena szans zajścia zdarzenia A w sytuacji, gdy posiadamy dodatkową wiedzę o zajściu zdarzenia B);

**zupełny układ zdarzeń** – rodzina parami rozłącznych zdarzeń losowych taka, że każde zdarzenie elementarne należy do dokładnie jednego zdarzenia z tej rodziny (tzn. w wyniku doświadczenia losowego zachodzi dokładnie jedno ze zdarzeń z tej rodziny).



## SKRZYNKA Z NARZĘDZIAMI MŁODEGO KOMBINATORYKA

**Paweł Naroski**

Wykład „Skrzynka z narzędziami młodego kombinatoryka” składa się z trzech niezależnych części. Omówione są w nich narzędzia kombinatoryczne takie jak zasada szufladkowa Dirichleta, zasada dwoistości oraz zasada włączeń i wyłączeń. Każde z nich mimo swej prostoty i „oczywistości” jest wysoce skutecznym środkiem przy rozwiązywaniu problemów natury kombinatorycznej, czyli skończonej.

Część pierwsza poświęcona jest zasadzie szufladkowej Dirichleta, która głosi, że jeśli  $n + 1$  par skarpetek zostanie umieszczonych w  $n$  szufladkach, to będzie istnieć szufladka zawierająca co najmniej dwie pary skarpetek.

Zasada szufladkowa jest omówiona na przykładzie dwóch problemów. Pierwszym z nich jest twierdzenie z teorii liczb, które mówi, iż w każdym zbiorze  $n + 1$  liczb naturalnych, z których każda należy do zbioru  $\{1, \dots, 2n\}$ , znajdują się dwie takie, że jedna z nich dzieli drugą. Drugi to słynne twierdzenie Erdősa-Szekeresa głoszące, iż w każdym różnowartościowym ciągu (tzn. takim, którego żadne dwa wyrazy nie są równe) długości  $n^2 + 1$  znajduje się ściśle monotoniczny podciąg długości co najmniej  $n$ .

Następnie zasada szufladkowa jest wykorzystana do udowodnienia szczególnego przypadku innego twierdzenia Erdősa-Szekeresa mówiącego, że dla każdej liczby naturalnej  $n$  istnieje liczba naturalna  $M(n)$  taka, że w każdym zbiorze punktów płaszczyzny mającym  $M(n)$  elementów, z których żadne trzy nie są współliniowe, istnieje  $n$  punktów, które tworzą  $n$ -kąt wypukły. W ogólności to twierdzenie należy do teorii Ramseya, której pierwszym zarodkiem jest zasada szufladkowa Dirichleta. Uczniom zainteresowanych tą tematyką można zaproponować wykład prof. Jarosława Grytczuka nagrany również w ramach projektu „Szukając Einsteina - akademia umysłów ścisłych”, który omawia te zagadnienia dokładniej. Tutaj prezentujemy jedynie przypadek  $n = 4$ , który jest ładnym przykładem zastosowania zasady szufladkowej w geometrii.

Wszystkie pojęcia występujące w wykładzie są raczej powszechnie znane, niemniej w celu uniknięcia nieporozumień zdefiniujemy te najważniejsze.

**Podciąg.** Niech  $L = (a_1, \dots, a_n)$  będzie ciągiem. **Podciągiem** ciągu  $L$  nazywamy każdy ciąg  $(a_{i_1}, \dots, a_{i_k})$ , gdzie  $i_1 < \dots < i_k$ .

**Podzielność.** Mówimy, że liczba naturalna  $d$  **dzieli** liczbę naturalną  $n$ , jeśli istnieje liczba naturalna  $l$  taka, że  $n = l \cdot d$ .

**Ściśle monotoniczność.** Ciąg  $(a_1, \dots, a_n)$  nazywamy ściśle **rosnącym**, jeśli  $a_i < a_j$  dla  $i < j$ . Ciąg  $(a_1, \dots, a_n)$  nazywamy ściśle **malejącym**, jeśli  $a_i > a_j$  dla  $i < j$ . Ciąg ściśle rosnący lub ściśle malejący nazywamy ciągiem **ściśle monotonicznym**.





**Wypukłość.** Wielokąt nazwiemy **wypukłym**, jeśli odcinek łączący każde dwa punkty tego wielokąta jest w nim zawarty.

W ramach pracy z wykładem można omówić uogólnioną zasadę szufladkową, która głosi, że jeśli  $n$  par skarpetek rozmieścimy w  $m$  szufladkach, to będzie istnieć szufladka zawierająca co najmniej  $n/m$  par skarpetek oraz będzie istnieć szufladka zawierająca co najwyżej  $n/m$  par skarpetek. Pierwszym ciekawym zadaniem może być wykazanie prawdziwości tego twierdzenia. Inne można znaleźć w zeszycie ćwiczeń przygotowanym do tego wykładu.

Należy zwrócić uwagę, żeby uczeń za każdym razem świadomie korzystał z zasady szufladkowej. Narzędzie to jest tak intuicyjnie „oczywiste”, że stosowane jest na zasadzie argumentu zdroworozsądkowego, co do pewnego stopnia zaawansowania jest akceptowalne, ale od pewnego miejsca, gdzie poziom abstrakcji przekracza codzienną intuicję, prowadzi zazwyczaj do błędów. Zwracanie uwagi przez ucznia na powody, dzięki którym każdy krok rozumowania jest poprawny, przygotowuje go do wkraczania na kolejne poziomy abstrakcji, co jest bardzo pożądane dla kandydata do studiowania nauk ścisłych (nie tylko matematyki, ale także informatyki, fizyki, chemii itp.).

Druga, najkrótsza, część wykładu poświęcona jest zasadzie dwoistości, która jest niczym innym jak szczególnymi sformułowaniami prawa wyłączonego środka.

Na początku opisane są trudności występujące przy dowodzeniu nieistnienia obiektów o żądanych własnościach. Zrobione jest to na przykładzie twierdzenia mówiącego, że  $n$  nie jest liczbą algebraiczną. Następnie zaprezentowane są dwa problemy pokrywania szachownicy kostkami domina.

Zasada dwoistości może być punktem wyjścia do zapoznania uczniów z innymi prawami logiki klasycznej.

Trzecia i ostatnia część wykładu traktuje o zasadzie włączeń i wyłączeń, czyli wzorze podającym licznosc sumy mnogościowej danej rodziny zbiorów w języku licznosci przecięć (części wspólnych) tychże zbiorów. (Czasem wzór ten nazywa się wzorem Sylwestera, a zasadą włączeń i wyłączeń nazywa się analogiczny wzór na liczbę elementów zadanej przestrzeni leżących poza sumą danych zbiorów.)

Na początku pokazany jest przykład zagadnienia, w którym potrzeba narzędzia takiego jak zasada włączeń i wyłączeń ujawnia się w sposób naturalny, a mianowicie problem roztargnionej sekretarki. Mamy  $n$  listów skierowanych do  $n$  różnych ludzi. Roztargniona sekretarka wkłada listy zupełnie losowo do zaadresowanych wcześniej kopert. Jakie jest prawdopodobieństwo zdarzenia, iż żaden adresat nie dostanie właściwego listu?

Następnie omawiane są proste przykłady ukazujące trudność leżącą w problemie ustalania liczby elementów sumy zbiorów oraz prezentowane jest jego rozwiązanie dla  $n = 2, 3, 4$ . W dalszej kolejności rozwiązane jest przy użyciu zasady włączeń i wyłączeń zadanie polegające na zbadaniu ile liczb naturalnych mniejszych od 1000 nie dzieli się ani przez 2, ani przez 3, ani przez 11.



W końcu podane jest rozwiązanie problemu roztargnionej sekretarki z dyskusją rozwiązania.

**Prawdopodobieństwo.** Chodzi o klasyczną definicję prawdopodobieństwa, tzn. jeśli  $\Omega$  jest zbiorem zdarzeń elementarnych, a  $A \in \Omega$ , to prawdopodobieństwo zdarzenia  $A$  wynosi  $P(A) = |A|/|\Omega|$ .

**Podłoga.** Podłogą liczby rzeczywistej  $x$  nazywamy największą liczbę całkowitą nie większą niż  $x$ , czyli zaokrąglenie  $x$  „w dół”, funkcję podłogi oznaczamy symbolem  $[x]$ .

Na problem roztargnionej sekretarki można spojrzeć zarówno jak na problem kombinatoryczny, jak i probabilistyczny. Może to stać się przyczynkiem do wprowadzenia uczniów w bardziej zaawansowane tajniki rachunku prawdopodobieństwa. Pomocą w tym może być wykład dra Krzysztofa Brysia nagrany również w ramach projektu „Szukając Einsteina - akademia umysłów ścisłych”.

Wykład dotyczy podstawowych, wręcz fundamentalnych, narzędzi matematycznych. W związku z tym ich stosowanie nie ogranicza się jedynie do rozwiązywania problemów matematycznych, ale występuje w wielu rozumowaniach, dedukcjach, które każdy z nas przeprowadza każdego dnia w życiu codziennym. W większości przypadków stosowane są one bezwiednie. Pożądanym jest jednak, aby uczeń, który ma w przyszłości studiować nauki ścisłe, zaczynał powoli stosować świadomie narzędzia matematyczne zarówno w poznawaniu nauk ścisłych w szkole, jak i we wszelkich rozumowaniach, które przeprowadza.

Jeśli chodzi o zastosowania zaprezentowanych w wykładzie narzędzi, to jako już się rzekło, są one powszechnie wykorzystywane we wszelkich rozumowaniach kombinatorycznych i wszędzie tam, gdzie kombinatoryka znajduje zastosowanie, tam można mówić o zastosowaniach zasady szufladkowej Dirichleta, zasady dwoistości czy zasady włączeń i wyłączeń. A kombinatoryka znajduje zastosowanie przede wszystkim w informatyce w jej rozmaitych przejawach jak teoria automatów i obliczeń (gdzie np. zasada szufladkowa wykorzystana jest w dowodzie jednego z podstawowych wyników tej dziedziny, tzw. lematu o pompowaniu), teoria kodów (gdzie poza kombinatoryką stosuje się w jeszcze większym stopniu algebrę i teorię liczb, a ten temat stanowi przedmiot wykładu dr Barbary Roszkowskiej-Lech, który również został nagrany w ramach projektu „Szukając Einsteina - akademia umysłów ścisłych”) czy w końcu przy projektowaniu i analizie algorytmów. Jednym z niedawnych sukcesów tej ostatniej dziedziny jest szybki algorytm (w stosunku do algorytmów konkurencyjnych) kolorowania wierzchołkowego grafów, którego zasada działania opiera się na zasadzie włączeń i wyłączeń. (Kolorowanie wierzchołkowe polega na przypisaniu wierzchołkom danego grafu pewnych etykiet (kolorów) w taki sposób, aby sąsiednie wierzchołki otrzymały różne etykiety. Więcej szczegółów można znaleźć w książce Wilsona, której dane podane są niżej.) Problemy kolorowania pojawiają się w wielu aspektach przemysłu, jak problemy przydziału zadań czy projektowanie planów.



Pomocna przy pracy z wykładem oraz przy wielu innych okazjach pracy z uczniami może być również poniższa literatura.

1. Aigner, Ziegler, Dowody z Księgi, PWN, 2004
2. Piegat, Zadania Hugona Steinhausa, GiS, 2005
3. Ross, Wright, Matematyka dyskretna, PWN, 1996
4. Palka, Ruciński, Wykłady z kombinatoryki, WNT, 1998
5. Wilson, Wprowadzenie do teorii grafów, PWN, 1985





## KOMPLETNY CHAOS JEST NIEMOŻLIWY

Jarosław Grytczuk

### 1. Streszczenie wykładu

Wykład obejmuje kilka wybranych zagadnień Teorii Ramseya, oraz zestaw nieco luźniej powiązanych z tą dziedziną ciekawostek matematycznych. Teoria Ramseya to bujnie rozwijająca się obecnie dyscyplina w obrębie Matematyki Dyskretnej, pełna ciekawych twierdzeń i intrygujących problemów otwartych, ściśle powiązana z geometrią, teorią liczb i rachunkiem prawdopodobieństwa. Dziedzina ta nadaje się wybornie do popularyzacji dzięki swej elementarności i atrakcyjności problemów. Typowe twierdzenie tej teorii orzeka o występowaniu zaskakujących regularności w dowolnych, odpowiednio dużych strukturach kombinatorycznych. Oto główne zagadnienia poruszane w trakcie wykładu.

#### 1) Gra HEX

Reguły gry zostały opisane szczegółowo w trakcie wykładu. Wspomniane zostało twierdzenie o niemożliwości remisu, które ma charakter „ramseyowski”.

**Twierdzenie 1** *W dowolnym kolorowaniu planszy do gry w HEX istnieje ścieżka czerwona łącząca czerwone brzegi planszy, lub ścieżka niebieska łącząca niebieskie brzegi planszy. Ponadto, obie takie ścieżki nie mogą wystąpić jednocześnie.*

Dowód tego twierdzenia nie jest łatwy, wymaga zaawansowanej topologii.

#### 2) Ciągi arytmetyczne

##### a) Twierdzenie van der Waerdena

**Twierdzenie 2:** *W dowolnym kolorowaniu liczb naturalnych skończoną liczbą kolorów pojawiają się dowolnie długie, jednobarwne ciągi arytmetyczne.*

Dowód tego twierdzenia jest dość trudny. Twierdzenie to posiada także wersję skończoną, która prowadzi do definicji liczb van der Waerdena.

**Definicja 1:** *Liczba van der Waerdena  $W(k)$  to najmniejsza liczba naturalna taka, że w dowolnym 2-kolorowaniu elementów zbioru  $\{1, 2, \dots, W(k)\}$  dwoma kolorami wystąpi jednobarwny ciąg arytmetyczny długości  $k$ .*

##### b) Twierdzenie Szemerédi’ego

**Twierdzenie 4:** *Każdy podzbiór liczb naturalnych o dodatniej gęstości zawiera dowolnie długie ciągi arytmetyczne.*

**Definicja 2:** *Podzbiór  $A$  liczb naturalnych ma dodatnią gęstość, jeżeli istnieje stała  $c > 0$  i rosnący ciąg liczb naturalnych  $a_1 < a_2 < a_3 \dots$  taki, że stosunek liczby elementów zbioru  $A$  w każdym zbiorze  $\{1, 2, \dots, a_i\}$  do liczby elementów tego zbioru wynosi co najmniej  $c$ .*



Twierdzenie Szemerédi'ego jest znacznie silniejsze od twierdzenia van der Waerdena. W istocie, w dowolnym podziale liczb naturalnych na skończoną liczbę podzbiorów, któryś podzbiór musi mieć dodatnią gęstość.

### c) Twierdzenie Greena-Tao

**Twierdzenie 5:** *Zbiór liczb pierwszych zawiera dowolnie długie ciągi arytmetyczne.*

### d) Hipoteza Erdosa

**Hipoteza:** *Każdy zbiór liczb naturalnych, których suma odwrotności jest nieskończona zawiera dowolnie długie ciągi arytmetyczne.*

Ta hipoteza pociąga twierdzenie Greena-Tao. W istocie, jak udowodnił Euler, suma odwrotności liczb pierwszych jest nieskończona.

## 3) Teoria Ramseya na grafach

### a) Twierdzenie Ramseya

**Twierdzenie 6:** *Dla każdego  $n$  istnieje  $R(n)$  takie, że w dowolny 2-kolorowaniu krawędzi klik  $K_n$  na  $R(n)$  wierzchołkach pojawia się jednobarwna kopia klik  $K_n$  na  $n$  wierzchołkach.*

Najmniejsze liczby  $R(n)$  spełniające to twierdzenie nazywamy liczbami Ramseya.

### b) Twierdzenie Grahama

**Twierdzenie 7:** *Istnieje skończona liczba  $N$  taka, że w dowolnym 2-kolorowaniu krawędzi klik rozpiętej na wierzchołkach  $N$ -wymiarowego sześciangu pojawi się jednobarwna kopia klik  $K_4$  na czterech wierzchołkach zawartych w pewnej płaszczyźnie.*

Oszacowania na liczbę  $N$  z tego twierdzenia nosi nazwę liczby Grahama i stanowi światowy rekord wielkości stałych jakie kiedykolwiek pojawiły się w naukowych publikacjach. Do zapisu tej liczby potrzeba specjalnej notacji strzałkowej, wprowadzonej przez Donalda Knutha.

## 4) Dziwne ciągi liczbowe

### a) Ciąg Norgarda

0, 1, -1, 2, 1, 0, -2, 3, -1, 2, 0, 1, 2, -1, -3, 4, 1, 0, -2, 3, 0, 1, -1, 2, -2, 3,...

To jest ciąg wprowadzony przez duńskiego kompozytora Pera Norgarda i stosowany przez niego w kompozycjach muzycznych. Ciąg posiada liczne „chaotyczne” własności, pomimo regularnej reguły, która go generuje (opisanej na wykładzie). Ciąg składa się z dwóch kopii samego siebie – „przesuniętej” i „odwróconej”. Można go zdefiniować wzorem rekurencyjnym:

$$N(0) = 0$$

$$N(2k) = N(k) + 1$$

$$N(2k+1) = -N(k).$$



**b) Ciąg Thuego**

0, 1, 1, 0, 1, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 1, 0, 1, 1, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 1, 1, 0, 0, 1, 1, 0, 1, ...

To jest ciąg, który otrzymujemy poprzez redukcję ciągu Norgarda modulo 2. Posiada on ciekawe własności kombinatoryczne.

Twierdzenie: W ciągu Thuego nie znajdziemy trzech identycznych bloków jeden za drugim.

**c) Ciąg Kolakoskiego**

1, 2, 2, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 1, 2, 2, 1, 1, 2, 1, 1, 2, 2, 1, 2, 1, 1, 2, 1, 2, 2, 1, 1, ...

Ciąg Kolakoskiego jest kolejnym przykładem ciągu „samo-definiującego”: długość n-tego bloku składającego się z jednakowych cyfr jest równa n-temu wyrazowi ciągu. Ma podobne własności do ciągu Thuego, ale jest dalece bardziej tajemniczy pod wieloma względami.

**d) Ciąg Sloana**

10, 25, 39, 77, 679, 6788, 68889, 2677889, 26888999, 3778888999, 27777778888899

Do zdefiniowania tego ciągu trzeba najpierw zdefiniować pojęcie „wytrwałości” liczby naturalnej. Niech  $f(n)$  oznacza liczbę będącą iloczynem cyfr liczby  $n$ . Na przykład,  $f(77) = 7 \times 7 = 49$ . Wytrwałością liczby  $n$  nazywamy liczbę iteracji funkcji  $f$  po jakiej otrzymamy liczbę jednocyfrową. Na przykład, wytrwałość liczby 77 wynosi 4 ponieważ  $f(77) = 49$ ,  $f(49) = 36$ ,  $f(36) = 18$ ,  $f(18) = 8$ . Ciąg Sloana jest określony tak, że jego n-tym wyrazem jest najmniejsza liczba naturalna o wytrwałości  $n$ . Do dziś nie wiadomo czy istnieje choćby jeszcze jedna liczba w tym ciągu, to znaczy nie wiadomo, czy istnieje liczba o wytrwałości 12.

**e) Ciąg Conwaya**

0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 2592, 24547284284866560000000000

Podobnie jak w przypadku ciągu Sloana, liczby te określa operacja na zapisie cyfrowym zwana „pociągiem potęgowym” (ang. „powertrain”). Polega ona na wysunięciu co drugiej cyfry w liczbie tak aby uzyskać iloczyn potęg. Na przykład,  $p(2592) = 2^5 \times 9^2 = 25 \times 81 = 2592$ . Przyjmujemy przy tym niekonwencjonalnie, że  $0^0 = 1$ . Liczby występujące w ciągu Conwaya to jedyne znane liczby naturalne spełniające równanie  $p(n) = n$ . Przypuszcza się, że innych liczb o tej własności nie ma.

**f) Ciąg EKG**

1, 2, 4, 6, 3, 9, 12, 8, 10, 5, 15, 18, 14, 7, 21, 24, 16, 20, ...

Definicja tego ciągu wykorzystuje pojęcie największego wspólnego dzielnika dwóch liczb. Po dwóch pierwszych wyrazach ustalonych na 1 i 2, każda następna liczba jest najmniejszą liczbą jakiej jeszcze nie ma w ciągu i taką, która ma z poprzednią liczbą wspólny dzielnik większy od 1. Można wykazać, że każda liczba naturalna pojawia się prędzej czy później w tym ciągu. Niedawno udowodniono też hipotezę, że tuż przed liczbą pierwszą  $p$  pojawia się w tym ciągu zawsze liczba  $2p$ .



## 2. Powiązania z innymi dziedzinami i zastosowania w życiu codziennym

Teoria Ramseya do dziedzina matematyki teoretycznej, posiadająca jednak liczne zastosowania, głównie w informatyce. Istnieje wiele zagadnień obliczeniowych, w których wykorzystuje się teorię Ramseya. Na przykład sortowanie, kody korygujące, złożoność obwodów boolowskich, pojemność Shanonna, obliczenia kwantowe, itp. Są to jednak zagadnienia dość zaawansowane, których dokładniejsze zrozumienie wymaga podstaw wyższej matematyki. Problemy teorii Ramseya bywają też często wykorzystywane w zadaniach olimpijskich.

## 3. Literatura

1. Tomasz Bartnicki, Największa liczba na świecie, Delta, maj 2008.
2. Filip Murlak, Gra HEX i punkty stałe, Delta, maj 2006.
3. Sławomir Nowak, Kilka słów o wymiarze, Delta, lipiec 2011.
4. Marcin Pilipczuk, Ciąg EKG, czyli zaskakująca zabawa z teorią liczb, Delta, maj 2011.
5. Jakub Radoszewski, Jak wyznaczać wyrazy ciągu EKG?, Delta, maj 2011.
6. Vera Rosta, Ramsey Theory Applications, Electronic Journal of Combinatorics, <http://www.combinatorics.org/Surveys/ds13.pdf>
7. Andrzej Ruciński, Teoria Ramseya, (skrypt) <http://www.staff.amu.edu.pl/~rucinski/tra510/wyklady.pdf>
8. Neil Sloan, OEIS, <http://oeis.org/>
9. Neil Sloan, Eight hateful sequences, <http://www2.research.att.com/~njas/doc/g4g8.pdf>

(Artykuły z Deltą są dostępne na stronie <http://www.deltami.edu.pl/> )



## SZCZĘŚCIE, CAŁKA I NIESKOŃCZONOŚĆ

**prof. Tadeusz Rzeżuchowski**

Wykład zawiera elementy wychodzące poza program szkolny, ćwiczenia również. Narzędzia, których trzeba używać pochodzą już z programu szkolnego i warto podkreślać ich rolę.

Główny nacisk położony jest na prowadzenie rozumowania, dyskusowanie własności pojęć, zwracanie uwagi na konieczność precyzyjnego formułowania sądów i krytycznego myślenia.

Najtrudniejszym pojęciem, które się pojawia, jest pojęcie granicy ciągu. Celem jest doprowadzenie do rozumienia jego istoty oraz umiejętności prowadzenia rozumowania, dyskusji na jego temat. Natomiast nie chodzi o nabycie biegłości technicznej w znajdowaniu granic, czy prowadzenia operacji na ciągach zbieżnych.

1. Całka na wykładzie została określona w sposób opisowy, jako graniczna wartość przybliżeń przy coraz drobniejszych podziałach przedziału całkowania. W tym zadaniu chodzi o bardziej ściśle wprowadzenia pojęcia granicy, na najprostszym przykładzie granicy ciągu.

Na przykładzie ciągu  $a_n = 1/n$  można wprowadzić precyzyjne pojęcie granicy.

- a) i. Rysujemy coraz krótsze przedziały o środku w  $g$ , wyrazy ciągu począwszy od pewnego wskaźnika wszystkie znajdują się w takim przedziale. Dla ciągu  $a_n = 1/n$  można wskazać od którego konkretnie wyrazu. Można wziąć kilka przykładowych wartości liczby  $\varepsilon$  i wskazać ten indeks, począwszy od którego wyrazy ciągu będą w przedziale. Można to zadanie rozszerzyć i rozważyć kilka innych ciągów.

- ii. Przypomnienie czym jest funkcja i jej wykres.

Sposób interpretowania ciągu jako funkcji, charakter wykresu tej funkcji. Rysowanie pasma o grubości  $2\varepsilon$  wokół prostej poziomej o równaniu  $y = g$ , interpretacja zbieżności ciągu do liczby  $g$ .

- b) Warto zacząć od zastanowienia się jak wygląda zaprzeczenie warunku z definicji granicy.

Jeśli uczniowie znają zapis kwantyfikatorowy, to jest to okazja do ćwiczenie pisania zaprzeczenia zdania z kwantyfikatorami.

Okazja do zastanowienia się jak wygląda zaprzeczenie różnych zdań złożonych.

- c) Przy tłumaczeniu na czym polega granica ciągu istnieje niebezpieczeństwo mylnej interpretacji, że jeśli jakiś wyraz ciągu znajdzie się w przedziale o promieniu  $\varepsilon$ , to następne też już muszą się w nim znajdować.

Tu warto, żeby uczniowie sami wymyślili przykład, że tak nie jest. Trudnością może być konieczność oderwania się od myślenia o ciągach opisywanych



wyłącznie przy pomocy jakiegoś jednego wzoru - dla takich ciągów na ogół ten efekt nie występuje.

Zupełnie wystarczające jest, żeby uczeń ręcznie „zepsuł” jakiś „porządny” ciąg. Jeśli uda się znaleźć opis ciągu przy pomocy wzoru lub wzorów, tym lepiej. Najprostszy przykład, to

$$a_n = (1 + (-1)^n) \cdot \frac{1}{n}$$

- d) Tu kryje się pułapka i należy wyjaśnić, czy ciąg, o którym mowa jest w ogóle zbieżny, czy nie. W zależności od tego odpowiedzi będą różne. Sformułowanie zadania nie zawiera stwierdzenia, że ciąg jest zbieżny, ale można odnieść wrażenie, że taka sugestia jest w nim zawarta. To jest okazja do pokazania jak ważna jest wnikliwa analiza tekstu i nieuleganie pierwszym wrażeniom.
- e) To jest okazja do głębszego zrozumienia definicji zbieżności ciągu. Trzeba zacząć od analizy tego, co chcemy udowodnić, a później próbować wykorzystać posiadane informacje. Precyzyjne rozróżnienie tych dwóch rzeczy jest tu kluczowe.
- f) Mechaniczne traktowanie twierdzenia o granicy sumy powoduje, że uczniowie często nie zdają sobie sprawy z tego, że twierdzenie odwrotne nie jest prawdziwe. Najprostszym rozwiązaniem problemu jest wzięcie dowolnego ciągu, który nie jest zbieżny (nie trzeba go nawet określać wzorem, jeśli wiemy, że takie ciągi istnieją) i ciągu o wyrazach przeciwnych. Prawdopodobnie na początku uczniowie będą mozolnie szukali konkretnych przykładów i tak jest dobrze, ale warto na koniec sprowadzić sprawę do uwagi z poprzedniego zdania.
2. Można zacząć od tego czym zastąpić przedział wokół skończonej liczby - będzie to półprosta. Jednak nie dla wszystkich ten sposób będzie naturalny. Warto rozważyć przykład ciągu

$$(1 + (-1)^n)n$$

i przeprowadzić dyskusję czy jest on zbieżny do  $+\infty$  i dlaczego nie jest.

- a) Tu trzeba precyzyjnie zapisać definicję zbieżności do  $+\infty$  (z użyciem kwantyfikatorów lub bez) i przedyskutować jak wygląda zaprzeczenie tego zdania.
- b) Warto przypomnieć tu zasady zachowania się nierówności przy dzieleniu obydwóch stron przez jakiś wyraz. Dobrze jest zwrócić uwagę, że choć ciąg



- jest zbieżny do  $+\infty$ , to skończenie wiele jego wyrazów może jednak być ujemnych, więc nierówność przy dzieleniu obydwóch stron przez wyraz jest określona począwszy dopiero od pewnego indeksu. Może się też zdarzyć, że niektóre wyrazy są równe 0 i w ogóle nie można dzielić przez nie.
- c) Uczeń może zasugerować się poprzednimi zadaniami i nie zauważyć, że może być nieskończenie wiele wyrazów dodatnich w tym ciągu i nieskończenie wiele ujemnych.
- d) Warto rozwinąć zadanie i uzasadnić, że choć dla samego ciągu odpowiedź jest negatywna, to ciąg wartości bezwzględnych odwrotności będzie zbieżny do  $+\infty$ .
3. Warto na początku nawiązać do sumy ciągu geometrycznego i dyskusji co to właściwie znaczy, że wyraża się ona znanym wzorem - wiadomo że nie umiemy w arytmetyce dodawać nieskończenie wielu liczb.
- a) Bezpośrednie wykorzystanie definicji sumy szeregu.
- b) Tu warto zwrócić uwagę, że dodawane składniki są zbieżne do zera. Można poszukiwać innych przykładów ciągów zbieżnych do 0 i takich, że szereg ma sumę nieskończoną. Prosty przykład to wzięcie dowolnego ciągu zbieżnego do 0 (o wyrazach dodatnich) i powtarzanie każdego wyrazu tyle razy, żeby suma tych powtórzonych wyrazów była większa od 1. Ten przykład jest prostszy od szeregu odwrotności kolejnych liczb naturalnych, ale oczywiście szereg harmoniczny (odwrotności liczb naturalnych) jest ważny jeszcze z innych względów.
- c) Nawiązanie do sumy wyrazów ciągu geometrycznego.  
Zwrócić uwagę, że granica lewostronna funkcji  $f$  w punkcie 1 jest równa. To jest okazja, żeby wyjaśnić co to znaczy, że funkcja ma granicę w punkcie 0, również pojęcie granic jednostronnych.  
Zwrócić uwagę na wartość uzyskaną ze wzoru dla  $x = -1$ .
- d) Warto zwrócić uwagę, że rozwiązując w sugerowany sposób ten problem korzysta się z możliwości rozbijania wyrazów szeregu na części i dowolnego grupowania tych części. Nie jest to własność oczywista, dokładne uzasadnienie tej możliwości i podanie granic jej stosowalności wykracza poza ramy tych zajęć.
4. W tym przykładzie najprościej jest pokazać, że można dobrać takie aproksymujące całość sumy z coraz krótszymi przedziałami, na które dzieli się  $[a, b]$ , że są one zawsze równe 0 oraz inne, które zawsze są równe  $b - a$ .  
Na tej podstawie można przeprowadzić dyskusję, że całka nie może istnieć.
5. Rozwiązując to zadanie warto przypomnieć definicję i podstawowe pojęcia związane z funkcjami.  
Własność różnowartościowości funkcji i suriektywności (odwzorowanie na całą przeciwdziedzinę) powinny być przedyskutowane, różne przykłady funkcji

spełniających tylko jedną z tych własności (albo żadnej).

Warto tu spróbować pokazać równoliczność dwóch dowolnych przedziałów, równoliczność otwartego przedziału z całą prostą (używając funkcji tangens).

6. Na początku można ten problem rozwiązać używając łączenia w pary. Potem warto doprowadzić do zdefiniowania pojęcia złożenia funkcji.

Oddzielnie przeprowadzić dyskusję różnowartościowości złożenia funkcji różnowartościowych i suriektywności złożenia funkcji suriektywnych.

Następnie doprowadzić do zdefiniowania pojęcia funkcji odwrotnej i dyskusji warunków, jakie funkcja musi spełniać, żeby istniała odwrotna.

Wyszukać przykłady, w których funkcje składające się na złożenie nie spełniają niektórych własności i przedyskutować jaki to ma wpływ na złożenie. Na przykład czy złożenie funkcji, z których jedna nie jest suriektywna może być funkcją suriektywną? Podobny problem dla różnowartościowości. Odróżnić w tych przykładach rolę funkcji wewnętrznej i zewnętrznej.

7. Przypomnieć co to jest suma mnogościowa dwóch zbiorów. Następnie rozszerzyć to na skończoną liczbę zbiorów.

Przeprowadzić dyskusję jak powinno się definiować sumę ciągu zbiorów. Następnie spróbować (o ile uczestnicy to zaakceptują) zdefiniować sumę dowolnej rodziny zbiorów.

Podać przykłady na wszystkie te sytuacje.

Przykład na sumę rodziny indeksowanej liczbami rzeczywistymi:

$$A_x = \{(x, y) : 0 \leq y \leq x^2\}$$

Przedstawić graficznie sumę mnogościową

$$\bigcup_{-2 \leq x \leq 2} A_x$$

W razie zainteresowania uczniów można podobne rozważania przeprowadzić dla części wspólnej skończonej, przeliczalnej lub dowolnej rodziny zbiorów.

Suma nieskończonej rodziny zbiorów niepustych może zawierać skończenie wiele elementów - o ile te zbiory zawierają elementy ze wspólnego, skończonego zbioru. Tu trzeba podać kilka konkretnych przykładów, choćby nieskończenie wiele zbiorów jednopunktowych, a ten punkt jest wspólny.

8. Na początku warto powrócić do pojęcia równoliczności zbiorów, do obrazowego pokazania, że dwa odcinki dowolnej długości zawierają tyle samo punktów. Równoliczność kwadratu i boku jest już własnością zaskakującą. Równoliczność sześciangu i krawędzi też, ale znając przypadek kwadratu łatwiej w to uwierzyć. Dowód jest bardzo podobny, trzeba tylko z rozwinięcia





dziesiątego liczby na odcinku  $[0,1]$  brać co trzecią cyfrę i w analogiczny sposób utworzyć trzy liczby, które będą współrzędnymi punktu w sześcianie. Przeprowadzić dyskusję dlaczego w ten sposób utworzone odwzorowanie jest wzajemnie jednoznaczne.



## LICZBY WOKÓŁ NAS

*dr Barbara Roszkowska-Lech*

### Streszczenie wykładu

Celem wykładu było zainteresowanie uczniów teorią liczb jako dziedziną mającą rozliczne intrygujące zastosowania, a z drugiej strony dziedziną w której mamy wiele otwartych problemów. W nauczaniu szkolnym uczniowie często mogą odnieść wrażenie, że w matematyce wszystko zostało już dawno zrobione i nie ma tu otwartych, fascynujących problemów. Teoria liczb charakteryzuje się tym, że stosunkowo łatwo możemy sformułować w sposób zrozumiały dla ucznia takie otwarte problemy. W trakcie wykładu niektóre takie problemy zostały sformułowane.

Poprzez wieki pojęcie liczby rozwijało się stopniowo w związku z liczeniem i mierzeniem, fascynując i zadziwiając nie tylko matematyków.

Wykład rozpoczyna się od krótkich rozważań na temat filozoficznych poglądów szkoły pitagorejskiej "liczby rządzą światem". Pominęto ścisłą (aksjomatyczną) definicję liczby naturalnej opierając się na intuicji.

Podstawowy przykład liczb służących do opisu zjawisk przyrodniczych to liczby Fibonacciego. Na wykładzie omawiamy klasyczny przykład zastosowania tych liczb do idealistycznego modelowania populacji królików oraz kilka zastosowań przyrodniczych. Temat ten został w trakcie wykładu przedstawiony bardzo skrótowo. Niektóre własności liczb Fibonacciego proponuję uczniom w zadaniach.

Następnie przypomniane są znane z programu szkolnego: relacja podzielności w zbiorze liczb całkowitych oraz twierdzenie o dzieleniu z resztą. Twierdzenie o dzieleniu z resztą udowodnione jest graficznie na osi liczbowej.

Kolejny temat to liczby pierwsze i podstawowe twierdzenie arytmetyki o rozkładzie liczb całkowitych na iloczyn liczb pierwszych. Liczbom pierwszym, które porównać możemy do atomów z których zbudowane są cząsteczki poświęcona jest spora część wykładu. Mottem, części poświęconej liczbom pierwszym jest wiersz Helen Spalding (cytowany za Martin Gardner, Ostatnie Rozrywki, wyd. Prószyński i s-ka). Omawiamy następujące zagadnienia związane z liczbami pierwszymi: nieskończoność zbioru liczb pierwszych, algorytmy badające czy liczba jest pierwsza, fascynujące zagadnienie rozmieszczenia liczb pierwszych na osi liczbowej.

Nieskończoność zbioru liczb pierwszych zostaje przywołana trzykrotnie: przedstawiamy klasyczny dowód Euklidesa, twierdzenie o rozbieżności szeregu odwrotności liczb pierwszych w kontekście nieskończonego sumowania oraz dowód oparty na wzajemnej pierwszości liczb Fermata.

Sporo czasu w czasie wykładu poświęcono problemowi rozmieszczenia liczb pierwszych (twierdzenie Gaussa). Na wykładzie pokazano dowolnie długi ciąg



kolejnych liczb złożonych.

Kolejnym omawianym zagadnieniem są liczby pierwsze w ciągach arytmetycznych. (twierdzenie Dirrichleta i twierdzenie Greena - Tao)

Omawiane są ciekawe ciągi liczb całkowitych (ciągi Mersenna i Fermata) w kontekście badania pierwszości i poszukiwania formuły na liczby pierwsze.

Na koniec formułujemy kilka otwartych problemów z teorii liczb.

Wykład zakończyło zastosowanie kryptograficzne dużych liczb pierwszych: elektroniczna koperta

### Komentarze i uzupełnienia materiału z wykładu

1. Wątek liczb Fibonacciego warto rozwinąć w kontekście związków z przyrodą, fizyką, sztuką.... Więcej miejsca warto poświęcić złotej liczbie i różnym zastosowaniom ciągu Fibonacciego. Można uczniom zaproponować projekt związany z poszukiwaniem liczb Fibonacciego w przyrodzie i sztuce. W zadaniach dla uczniów można znaleźć zadania związane z tym tematem (<http://www.maths.surrey.ac.uk/hosted-sites/R.Knott/Fibonacci/>).
2. Warto zwrócić uwagę uczniów na to, że w twierdzeniu o dzieleniu z resztą możemy dopuścić ujemną resztę, ale wtedy iloraz i reszta nie są jednoznacznie wyznaczone. Takie przedstawienie reszty bywa jednak bardzo korzystne w zastosowaniach, szczególnie gdy mamy do czynienia z dużymi liczbami. Dla uproszczenia obliczeń warto mówić o reszcie najmniejszej co do wartości bezwzględnej.
3. Temat dotyczący podzielności można rozszerzyć omawiając cechy podzielności (zad 9 w materiałach dla ucznia). Relację podzielności warto rozwinąć na warsztatach mówiąc o największym wspólnym dzielniku NWD dwóch liczb naturalnych oraz o algorytmie Euklidesa znajdowania tego największego wspólnego dzielnika. Na wykładzie zabrakło na to czasu.
4. Na wykładzie, również z braku czasu, pominięto relację kongruencji. Warto ją zdefiniować i udowodnić własności. Ze względu na zastosowania kryptograficzne ważne jest Małe twierdzenie Fermata.
5. Zwracam uwagę na to, że Podstawowe Twierdzenie Arytmetyki o rozkładzie liczby na iloczyn liczb pierwszych nie mówi jak taki rozkład uzyskać. Problem rozkładu jest trudny. (Mnożenie jest łatwiejsze niż dzielenie) Zagadnienie trudności rozkładu na iloczyn liczb pierwszych trzeba podkreślić w kontekście zastosowań kryptograficznych.
6. Omawiając wzór redukcyjny

$$x^n - y^n = (x-y)(x^{n-1} + x^{n-2}y + \dots + xy^{n-2} + y^{n-1})$$

warto zastosować go do udowodnienia, że jeśli liczba  $2^n - 1$  jest pierwsza to  $n$  musi być liczbą pierwszą (jeśli  $n=kl$ , to podstawiając w powyższym wzorze  $x=2^k$ ,  $y=1$  a  $n=kl$  otrzymujemy rozkład naszej liczby). Liczby postaci  $2^p - 1$ , to omawiane na wykładzie liczby Mersenna.



7. Proponuje zaproponować uczniom zabawę w szyfrowanie. Wcześniej trzeba wprowadzić kongruencje:

$a \equiv b \pmod{n}$  wtedy i tylko wtedy gdy  $n$  dzieli  $a-b$ .

Używamy alfabetu łacińskiego (26 liter). Każdej literze przyporządkowujemy liczbę  $\{0,1, \dots, 25\}$  i wszystkie rachunki wykonujemy modulo 26. Oczywiście możemy alfabet rozszerzyć o polskie litery i znaki przystankowe. Wiadomość szyfrowana  $M$  (element zbioru  $\{0,1, \dots, 25\}$ ), funkcja szyfrująca  $E$ , funkcja deszyfrująca  $D$ . (Złożenie  $DE$  musi być identycznością).

Kryptosystem Cezara z kluczem  $k$ ,  $0 < k < 26$

szyfrowanie  $E(M) = M + k \pmod{26}$ ,

deszyfrowanie  $D(C) = C - k \pmod{26}$

Pytania: Załóżmy, że  $a, k \in \{0,1, \dots, 25\}$ .

- Kiedy (przy powyższych założeniach) funkcja  $E(M) = aM \pmod{26}$  może być funkcją szyfrującą? Jak wygląda wtedy funkcja deszyfrująca?
- Kiedy  $E(M) = aM + k$  jest funkcją szyfrującą? Jak wygląda funkcja deszyfrująca.

•

Problem: Jak znaleźć funkcję deszyfrującą, czyli jak odwrócić  $a \pmod{26}$ ? Kiedy można i jak odwrócić  $a \pmod{n}$  dla dowolnej liczby  $n$ ? Dla dowolnego  $n$ , rozwiązanie tego problemu prowadzi do uogólnionego algorytmu Euklidesa.



## KRZYWIZNA NA PŁASZCZYŹNIE I W PRZESTRZENI

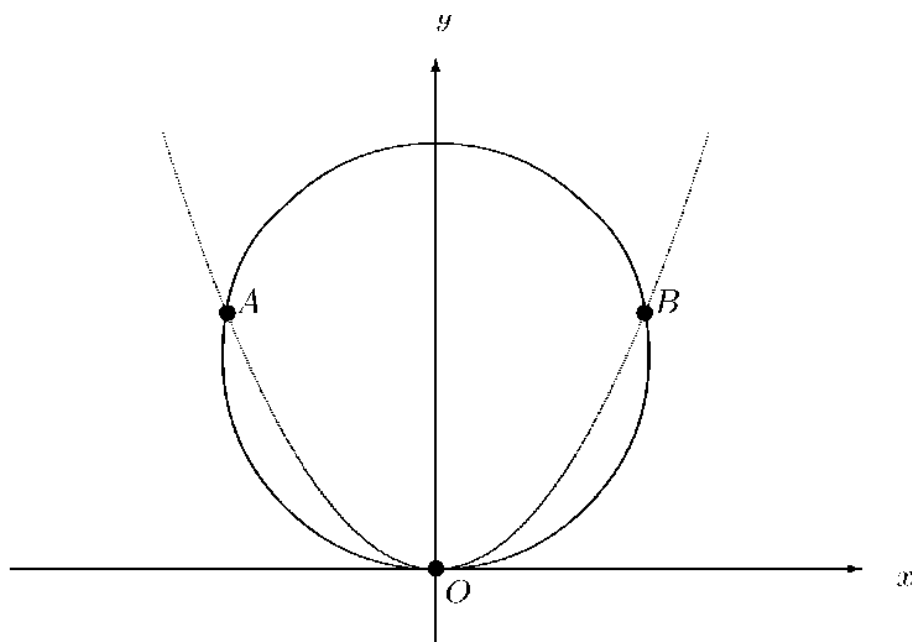
*dr Mariusz Zając*

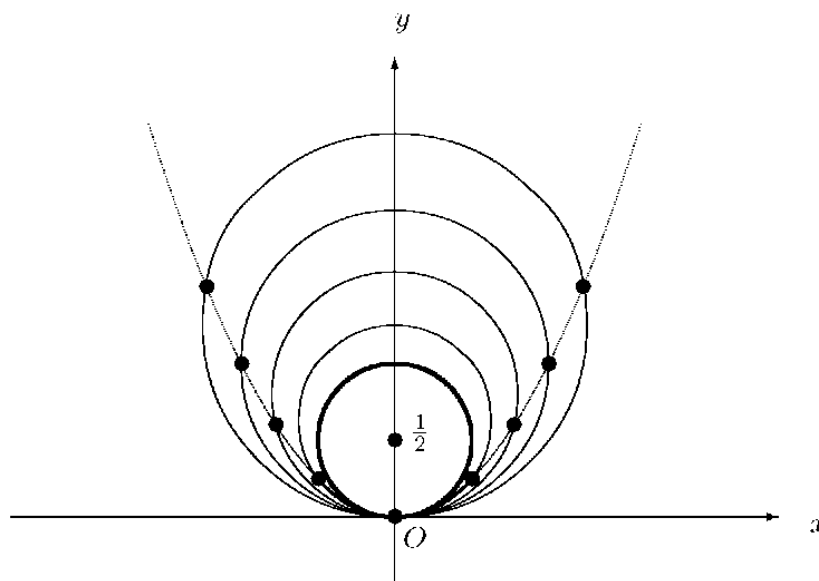
Wykład przedstawia podstawowe fakty związane z krzywizną krzywych płaskich i przestrzennych oraz miarami krzywizny powierzchni w przestrzeni trój-wymiarowej.

### Krzywizna

**Krzywizna**  $k$  jest odwrotnością **promienia krzywizny**  $R$  i może być zdefiniowana trojako.

1. Definicja geometryczna: rozważmy krzywą (płaską lub przestrzenną) i dowolne trzy punkty na niej leżące:  $A$ ,  $B$  i  $O$ . Na ogół punkty te nie leżą na jednej prostej, więc można przez nie przeprowadzić dokładnie jeden okrąg. Jeśli teraz ustalimy punkt  $O$ , a punkty  $A$  i  $B$  będą się do niego zbliżać, to w granicy  $A, B \rightarrow O$  zarówno współrzędne środka okręgu opisanego na trójkącie  $ABO$ , jak i jego promień będą zwykle dążyć do pewnych wartości, zwanych współrzędnymi **środką krzywizny** i **promieniem krzywizny**, a okrąg o tym środku i promieniu nazywany jest **okręgiem krzywiznowym**. Na przykład dla paraboli  $y = x^2$  i punktu  $O = (0, 0)$  środkiem krzywizny jest punkt  $(0, 1/2)$ , a promień krzywizny wynosi  $1/2$ .

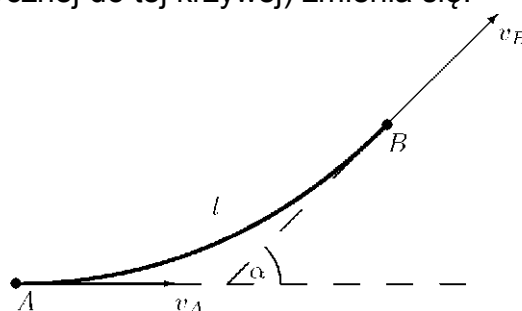




Precyzyjne sformułowanie tej definicji i wyprowadzenie ogólnych wzorów pozostaje poza zakresem niniejszego wykładu, można jednak dodać, że krzywizna krzywej  $\gamma$  zadanej we współrzędnych kartezjańskich jako  $\gamma(t) = (x(t), y(t))$  wyraża się równością

$$k = \frac{|x'y'' - x''y'|}{(x'^2 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

- Definicja kinematyczna: jeśli ciało porusza się po krzywej, to kierunek ruchu (a więc kierunek stycznej do tej krzywej) zmienia się.



Średnią krzywizną łuku AB jest stosunek kąta do długości tego łuku

$$k_{AB} = \frac{\alpha}{l},$$

a **krzywizną chwilową** odpowiednia pochodna

$$k_{chw} = \frac{d\alpha}{dl}.$$

3. Definicja dynamiczna: aby ciało poruszało się po okręgu o promieniu  $R$  (a więc krzywiznie  $1/R$ ), ze stałą co do wartości prędkością  $v$ , musi na nie działać przyspieszenie dośrodkowe

$$a = \frac{v^2}{R} = k \cdot v^2.$$

gdzie  $a$  i  $v$  to odpowiednio chwilowe przyspieszenie i prędkość, a więc wielkości dające się zmierzyć fizycznie.

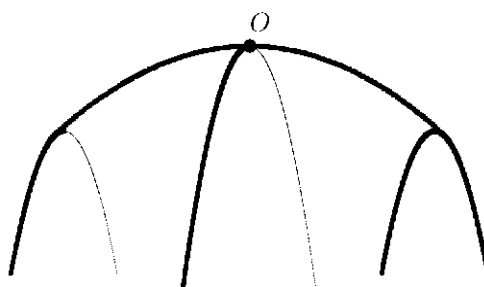
Można więc określić krzywiznę (chwilową) ogólnej krzywej wzorem

$$k = \frac{a}{v^2},$$

### Powierzchnie o dodatniej i ujemnej krzywiznie

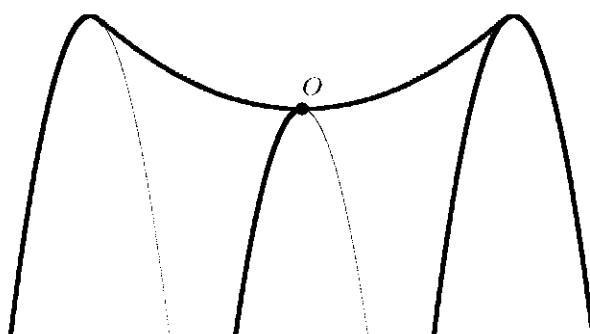
Jeśli umieścimy powierzchnię tak, by jej płaszczyzna styczna w ustalonym punkcie  $O$  była pozioma, to mamy dwie podstawowe możliwości:

1. Wszystkie przekroje powierzchni pionowymi płaszczyznami przechodzącymi przez  $O$  są zakrzywione w tę samą stronę, np. w dół:



wtedy mówimy, że krzywizna powierzchni jest dodatnia.

2. Niektóre z owych przekrojów są zakrzywione w dół, a inne w górę:



- to przykład powierzchni o **ujemnej** krzywiznie.

Aby określić to pojęcie bardziej precyzyjnie, należy wprowadzić **zorientowaną** krzywiznę krzywej płaskiej, umawiając się przykładowo, że krzywa wypukła (mówiąc potocznie - wygięta do góry) ma krzywiznę dodatnią, a wklęsła - ujemną. Wtedy wśród wszystkich liczb wyrażających zorientowane krzywizny przekrojów powierzchni płaszczyznami prostopadłymi do płaszczyzny stycznej można wyróżnić najmniejszą  $k_{\min}$  i największą  $k_{\max}$ .

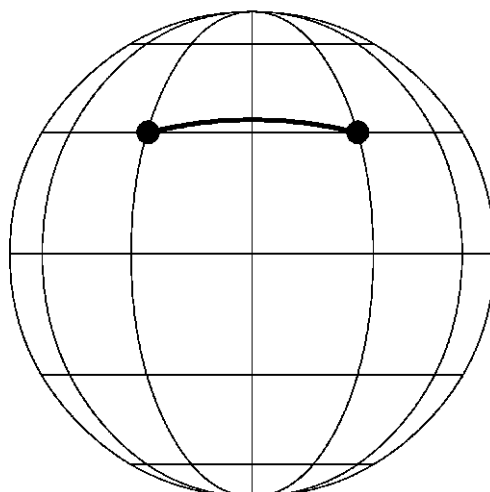
**Krzywizną Gaussa** nazywamy liczbę

W przypadku 1.  $k_{\min}$  i  $k_{\max}$  mają ten sam znak, więc  $K > 0$ , zaś w przypadku 2. znaki  $k_{\min}$  i  $k_{\max}$  są przeciwne, więc  $K < 0$ . Pośrednie stanowisko zajmują powierzchnie, dla których  $K = 0$ , np. powierzchnie boczne walca i stożka.

$$K = k_{\min} \cdot k_{\max}.$$

## Geodezyjne

Geodezyjna to (przynajmniej w pewnym otoczeniu określonego punktu powierzchni) najkrótsza krzywa łącząca leżące na niej punkty. Na przykład na kuli ziemskiej południki są geodezyjnymi, a równoleżniki (oprócz równika) nie:



Widzimy, że najkrótsza droga łącząca punkty leżące na tym samym równoleżniku jest nieco wygięta w stronę bieguna (o czym można się też przekonać doświadczalnie przy użyciu globusa i nici).

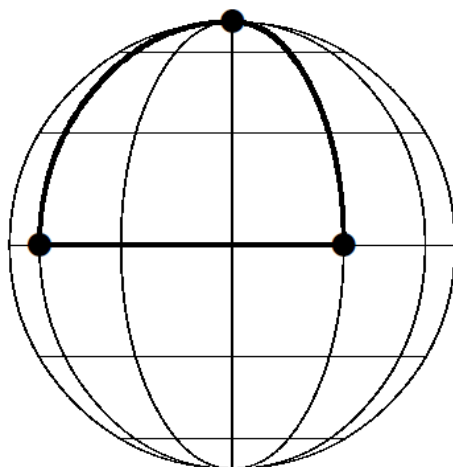
## Defekt

Ponieważ geodezyjne na powierzchniach są na ogół zakrzywione, to nie ma powodu przypuszczać, że suma kątów wewnętrznych w utworzonym przez nie trójkącie musi wynosić  $180^\circ$ . Istotnie, gdy zdefiniuje się defekt trójkąta ABC jako

$$d = \angle A + \angle B + \angle C - \pi,$$



to nietrudno dostrzec, że im większy taki trójkąt geodezyjny, tym bardziej jego kształt odbiega od płaskiego trójkąta, a więc i jego defekt może być większy. Oto przykład geodezyjnego trójkąta sferycznego o trzech kątach prostych:



$$\text{suma kątów trójkąta: } \frac{3\pi}{2}$$

$$\text{defekt trójkąta: } \frac{3\pi}{2} - \pi = \frac{\pi}{2}$$

$$\text{pole trójkąta: } \frac{4\pi R^2}{8} = \frac{\pi}{2} R^2$$

$$\text{pole} = \text{defekt} \cdot R^2$$

Przytoczmy bez dowodu kilka własności defektu.

1. Dla powierzchni o stałej krzywiznie (np. sfery) defekt trójkąta jest wprost proporcjonalny do jego pola.
2. Na powierzchniach o ujemnej krzywiznie Gaussa (np. przedstawiana wyżej powierzchnia przypominająca siodło) defekt jest również ujemny, tzn. suma kątów trójkąta krzywoliniowego jest mniejsza od  $180^\circ$ .
3. Na powierzchniach o zerowej krzywiznie Gaussa (np. boczna powierzchnia walca lub stożka) defekt równa się zero, a więc suma kątów każdego trójkąta geodezyjnego równa się  $180^\circ$  mimo jego zakrzywienia. Przyczyna tego faktu jest prosta: boczną powierzchnię walca lub stożka, jak wiadomo, można rozprostować, uzyskując płaski arkusz. Wtedy geodezyjne staną się odcinkami prostych, a trójkąt geodezyjny - zwykłym płaskim trójkątem.

### **Theorema egregium Gaussa**

Powyższy punkt 3. stanowi przykład o wiele ogólniejszego zjawiska. C.F. Gauss udowodnił, że jedną powierzchnię można przekształcić w drugą bez rozciągania i ściskania tylko wtedy, gdy mają one tę samą miarę krzywizny, zwaną dziś krzywizną Gaussa.

Co za tym idzie żadna płaska mapa ( $K = 0$ ) nie może bez zniekształceń przedstawiać zakrzywionej powierzchni kuli ziemskiej ( $K > 0$ ). Oczywiście dla niezbyt wielkich obszarów (np. terytorium Polski) zniekształcenia te są nieistotne w codziennych zastosowaniach, ale by poprawnie odpowiedzieć na pytanie „w jakim kierunku należy wylecieć z Warszawy do Nowego Jorku lub Pekinu, by dotrzeć tam możliwie najszybciej”, znacznie lepiej spojrzeć na globus niż na mapę (odpowiedź: w kierunku odpowiednio północno-zachodnim i północno-wschodnim, choć oba te

miasta leżą znacznie bliżej równika, a więc pozornie bardziej na południe, niż Warszawa).

### Przegląd zastosowań

Mechanika - jak pokazano wyżej, krzywizna jest związana zarówno ze zjawiskami kinematycznymi (zmiana kierunku ruchu, jeśli nie odbywa się on po linii prostej), jak i dynamicznymi (siły, które powodują zakrzywianie trajektorii ciała oraz siły bezwładności).

Optyka - soczewki scharakteryzowane są przez ogniskową, której odwrotnością jest wyrażana w dioptriach zdolność skupiająca (lub rozpraszająca). Przy ustalonym współczynniku załamania szkła zdolność ta jest proporcjonalna do sumy krzywizn obu powierzchni soczewki.

Elektrodynamika - działając polem elektrycznym lub magnetycznym na naładowaną cząstkę możemy nie tylko przyspieszyć ją lub spowolnić, ale także zakrzywić jej tor i skierować w pożądanym kierunku. Na tej zasadzie działają np. wychodzące powoli z użycia w telewizorach lampy kineskopowe, a z większych urządzeń - akceleratory.

Teoria względności - odczuwając podczas jazdy wagonem kolejowym bez okien siłę bezwładności nie możemy być pewni, czy pociąg skręca (zakrzywienie toru w przestrzeni), przyspiesza lub hamuje (wykres  $x(t)$  ruchu jednostajnego jest linią prostą, a zmiana wartości prędkości powoduje jego zakrzywienie), czy też (wariant na szczęście mało realistyczny) do Ziemi zbliżyło się nieoczekiwanie jakieś ciało niebieskie, które działa na nas swoją grawitacją. Geniusz Einsteina pozwolił połączyć te zjawiska i wyjaśnić grawitację przez stwierdzenie, że każde ciało (a w istocie każda forma energii) zaburza geometrię czasoprzestrzeni w ten sposób, że linie geodezyjne przestają być proste, a co za tym idzie ciała przyspieszają, zwalniają i skręcają w polu grawitacyjnym - jabłka spadają na Ziemię, planety obiegają Słońce itd. Zakrzywieniu w polu grawitacyjnym masywnych obiektów kosmicznych podlegają także promienie świetlne, co z powodu słabości tego efektu jedynie z wielkim trudem da się zaobserwować w Układzie Słonecznym, ale przy badaniu odległych galaktyk zaobserwowano obiekty silnie zakrzywiające światło i dające efekt tzw. soczewkowania grawitacyjnego.

Dodać należy, że teoria grawitacji Newtona, z której wynika, że takie ciała, jak planety, komety lub satelity, poruszają się po krzywych stożkowych (elipsach, parabolach i hiperbolach), również pozwala obliczyć kątowe odchylenie toru ciała poruszającego się z określoną prędkością (np. 300000 km/s) w pobliżu Słońca. Przewidywania teorii Newtona i Einsteina co do wielkości owego odchylenia różnią się jednak - kąt wynikający z teorii względności jest dwukrotnie większy. Jednym z pierwszych poważnych potwierdzeń teorii Einsteina były pomiary dokonane podczas zaćmienia Słońca w 1919 r. - okazało się, że doświadczenie potwierdza przewidywania Einsteina, a nie Newtona.



Geografia i geodezja - niemożliwość precyzyjnego oddania powierzchni kuli na płaszczyźnie spowodowała opracowanie różnego rodzaju odwzorowań stosowanych przy sporządzaniu map. Jedne z nich zachowują kąty pomiędzy liniami, inne stosunki pól, w jeszcze innych geodezyjne są liniami prostymi na mapie. Aby podać przykład odwzorowania kartograficznego o tej ostatniej własności wyobraźmy sobie przezroczysty globus, w którego środku znajduje się żarówka. Powstające na płaskiej ścianie cienie utworzą mapę obszaru nieco mniejszego niż połowa powierzchnia kuli ziemskiej.



## KOLOROWANIE JAKO NARZĘDZIE UNIKANIA KONFLIKTÓW

*dr Konstanty Junosza – Szaniawski*

Celem wykładu jest przedstawienie zastosowania teorii grafów do modelowania praktycznych problemów. W szczególności wykład opisuje jak wykorzystać kolorowanie grafu do unikania sytuacji konfliktowych. Pierwsza część wykładu dotyczy jednego z najslawniejszych problemów matematyki - Problemu czterech kolorów - czyli na odpowiedzi na pytanie czy każdą mapę polityczną można pokolorować przy użyciu co najwyżej czterech kolorów. Na przykładzie tego problemu przedstawione jest pojęcie grafu i kolorowania jego wierzchołków, pojęcie grafów planarnych i ich własności, W drugiej części przedstawiony został problem małżeński Halla - czyli problem skojarzenia małżeństw tak, aby każda panna wyszła za kawalera, którego lubi. Na przykładzie tego problemu przedstawione jest zagadnienie skojarzenia w grafie oraz kolorowania krawędzi grafu wraz z zastosowaniem do rozwiązywania sudoku.

### Zastosowania

Przy pomocy teorii grafów można modelować bardzo wiele zjawisk, ponieważ grafy w naturalny sposób opisują relacje między elementami zbioru.

Jeśli krawędzią połączymy elementy, które są ze sobą w konflikcie to kolorowanie grafu odpowiada podziałowi danego zbioru na podzbiory bez konfliktów, Przykładem takiego konfliktu mogą być niepożądane reakcje chemiczne. Jak wiadomo niektóre substancje chemiczne nie powinny być magazynowane razem, ponieważ mogą ze sobą reagować w nieodpowiedni sposób. Zbudujmy graf, w którym wierzchołki będą odpowiadać poszczególnym substancjom chemicznym, a krawędzie niech połączą te substancje, które nie mogą być przechowywane razem. Kolorowanie takiego grafu to nic innego jak przypisanie substancjom numerów (kolorów) w taki sposób, aby żadne dwie, które nie mogą być razem, nie otrzymały tego samego koloru. To oznacza, że substancje, którym przypisano ten sam kolor, mogą być składowane w jednym magazynie

Oczywiście staramy się zminimalizować liczbę magazynów. Najmniejszą liczbę magazynów potrzebną do przechowywania rozważanych substancji określa liczba chromatyczna skonstruowanego grafu. Innym zbiorem, przy którym można zastosować tę metodę, są zakłócające się stacje radiowe. Radiostacje, które są w swoim zasięgu nie mogą nadawać jednocześnie, bo wtedy nie obiorą wiadomości od siebie nawzajem. Również radiostacje, które nie są w swoim bezpośrednim zasięgu, ale mają wspólnego sąsiada, tzn. radiostację we wspólnym zasięgu, nie



mogą nadawać jednocześnie ponieważ będą się nawzajem zagłuszać i ta trzecia stacja nie odbierze właściwego sygnału od żadnej z nadających stacji. Stacje radiowe możemy reprezentować jako punkty na płaszczyźnie. Niech punkty reprezentujące radiostacje na płaszczyźnie będą wierzchołkami grafu. Dwa wierzchołki będą połączone krawędzią, jeśli odpowiadające im radiostacje są we wzajemnej w swoich zasięgach lub istnieje trzecia radiostacja będąca w ich wspólnym zasięgu. Liczba chromatyczna takiego grafu oznacza najmniejszą liczbę potrzebnych częstotliwości, aby transmisja następowała bez wzajemnych zakłóceń.

Ustawienie elementów zadanego zbioru w pary odpowiada z kolei skojarzeniu w grafie. Można je wykorzystać do przydziału kawalerów pannom, ale również pracownikom, zadań procesorom itp. Innym zagadnieniem jest kolorowanie krawędzi grafu - pomocne gdy do wykonania zadań potrzebujemy dwóch elementów np., pracownika i narzędzie, procesor i zasób pamięci.

### Streszczenie wykładu

Część I - Problem czterech kolorów.

- Wprowadzenie i rys historyczny problemu czterech kolorów.
- Przetłumaczenie problemu na język teorii grafów, wprowadzenie pojęć grafu, kolorowania wierzchołków grafu, liczby chromatycznej, grafu planarnego.
- Zastosowania kolorowania grafów.
- Formuła Eulera, czyli zależność między liczbą wierzchołków, krawędzi i ścian w grafie planarnym.
- Wyprowadzenie z Formuły Eulera ograniczenia na liczbę krawędzi oraz minimalny stopień grafu planarnego.
- Przedstawienie algorytmu zachłannego do kolorowania grafu oraz faktu, że dzięki ograniczeniu na minimalny stopień, można zagwarantować użycie maksymalnie sześciu kolorów.
- Twierdzenie o pięciu kolorach wraz z ideą dowodu.

Część II - Problem małżeński Halla.

- Przedstawienie problemu małżeńskiego.
- Algorytm przydzielający małżeństwa oparty "na przyjęciu" – przedstawienie działania na przykładzie.
- Wyjaśnienie związku warunku wystarczającego Halla z warunkiem zakończenia pracy algorytmu.
- Zastosowania skojarzeń w grafach.
- Zastosowanie twierdzenia Halla dla grafów regularnych.
- Związek kwadratów łącińskich z problemem małżeńskim.
- Problem kolorowania krawędzi grafów.
- Definicja indeksu chromatycznego i jego związek z maksymalnym stopniem.



- Zastosowania kolorowania krawędzi grafu.
- Kolorowanie grafów pełnych.
- Kolorowanie grafów regularnych.
- Kolorowanie krawędzi grafu z dodatkowym warunkiem: różnica liczb krawędzi w poszczególnych kolorach może wynosić co najwyżej jeden.

### Słowniczek

*Grafem* nazywamy parę  $G = (V, E)$ , gdzie:  $V$  - skończony zbiór,  $E$  – zbiór dwuelementowych podzbiorów  $V$ .

*Kolorowaniem grafu* nazywamy funkcję  $c: V \rightarrow N$  taką, że dla każdej krawędzi  $\{x, y\}$  zachodzi  $c(x) \neq c(y)$ .

Najmniejszą liczbę kolorów potrzebną do pokolorowania grafu nazywamy *liczbą chromatyczną grafu* i oznaczamy  $\chi(G)$ .

*Graf pełny* to graf, którego każde dwa wierzchołki są połączone krawędzią, graf pełny o  $n$  wierzchołkach oznaczamy przez  $K_n$ .

*Ścieżką* nazywamy graf

$$(\{v_1, v_2, \dots, v_k\}, \{v_1v_2, v_2v_3, \dots, v_{k-1}v_k\}),$$

a *cyklem*

$$(\{v_1, v_2, \dots, v_k\}, \{v_1v_2, v_2v_3, \dots, v_{k-1}v_k, v_kv_1\}).$$

Mówimy, że graf jest *spójny* jeśli dla każdej pary jego wierzchołków istnieje ścieżka łącząca te wierzchołki.

Stopniem wierzchołka  $v$  w grafie nazywamy liczbę krawędzi, które zawierają dany wierzchołek (oznaczenie  $\deg v$ ). Największy stopień w grafie  $G$  oznaczmy przez  $\Delta(G)$ , a najmniejszy przez  $\delta(G)$ . Graf nazywamy *regularnym*, jeśli wszystkie jego wierzchołki mają równe stopnie.

*Graf planarny* to taki, który można narysować tak, aby krawędzie nie przecinały się poza wierzchołkami.

*Ścianą grafu* planarnego nazywamy obszar ograniczony przez cykl, nie zawierający żadnej krawędzi. Obszar na zewnątrz grafu nazywamy *ścianą zewnętrzną*.

Grafem *dwudzielnym* nazywamy graf, którego zbiór wierzchołków można podzielić na dwa podzbiory takie, że każda krawędź w grafie ma dokładnie po jednym końcu w każdym z tych podzbiorów.

*Skojarzeniem* w grafie nazywamy zbiór rozłącznych krawędzi. *Skojarzeniem doskonałym* w grafie nazywamy takie skojarzenie, że każdy wierzchołek grafu jest końcem pewnej krawędzi ze skojarzenia.

*Kolorowaniem krawędzi* grafu  $G = (V, E)$  nazywamy funkcję  $c: E \rightarrow N$  taką, że każde dwie krawędzie o wspólnym końcu mają różne kolory, czyli

$$\forall e_1, e_2 \in E \quad |e_1 \cap e_2| = 1 \Rightarrow c(e_1) \neq c(e_2).$$

Najmniejszą liczbę kolorów potrzebną do pokolorowania krawędzi grafu nazywamy *indeksem chromatycznym* i oznaczamy przez  $\chi'(G)$ .





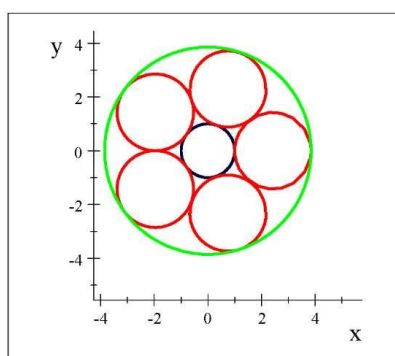
## INWERSJA NA PŁASZCZYZNIE

**Andrzej Fryszkowski**

**Wydział Matematyki i Nauk Informatycznych Politechniki Warszawskiej**

Zacznijmy od następującego problemu postawionego przez Steinera:

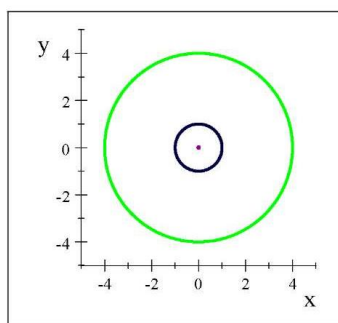
Problem Steinera: Dane są dwa okręgi rozłączne. W pierścieniu pomiędzy dane okręgi wpisujemy okręgi do nich styczne. Czy jeśli zdarzy się choć raz, że okręgi wpisane zamkną się stycznie, to taka sytuacja będzie zachodzić zawsze?



rysunek 1

Dlaczego problem jest ważny? W chemii i fizyce, gdzie badamy strukturę substancji dwa okręgi rozłączne reprezentują np. dwa elektrony, czy dwie cząsteczki. Pomiedzy nie chcemy zmieścić możliwie wiele innych cząsteczek. Powstaje pytanie, czy jeśli uda się upakować ściśle choć raz to da się to zrobić zawsze (czyli, że operacja jest powtarzalna). Pozytywna odpowiedź oznacza, że opracowana przez nas technologia bądź reakcja, będą zachodzić zawsze. A więc struktura otrzymanej substancji, będzie miała taką własność, jaką chcieliśmy osiągnąć.

Odpowiedź w problemie Steinera jest pozytywna, choć do ścisłego wykazania tego potrzebny jest odpowiedni (w miarę elementarny) aparat. Zanim go omówimy rozpatrzmy szczególny przypadek, gdy okręgi są współśrodkowe



rysunek 2

Zauważmy, że jeśli da się wpisać wypełnić taki pierścień okręgami stycznymi raz, to da się to zrobić zawsze (patrz rysunek 1), bo każda inna sytuacja to obrót tej wyróżnionej wokół wspólnego środka.

Okazuje się, że ogólnie postawiony problem Steinera można sprowadzić do tej szczególnej sytuacji, tzn. do takiej, że okręgi są współśrodkowe. Co to znaczy sprowadzić? Tzn. istnieje takie przekształcenie płaszczyzny w siebie, które dane dwa okręgi rozłączne przekształca na dwa okręgi współśrodkowe. Powinniśmy też umieć się cofnąć od nowej sytuacji do pierwotnej, zachowując jednocześnie uzyskane, bądź pożądane efekty.

Co jest takim przekształceniem? Nazywa się ono inwersja i zostało odkryte przez Ludwiga Immanuela Magnusa w 1831.

**Definicja:** Dany jest okrąg  $O(S, r)$ . Inwersja płaszczyzny względem tego okręgu nazywamy przekształcenie, które każdemu punktowi  $A \neq S$  przyporządkowuje taki punkt  $A'$  leżący na prostej  $l_{SA}$ , że

$$|SA| \cdot |SA'| = r^2$$

Okrąg  $O(S, r)$  nazywa się okręgiem inwersyjnym,  $S$  - środkiem inwersji, a punkt  $A'$  - obrazem inwersyjnym punktu  $A$

Punkt  $A'$  jest wyznaczony zawsze jednoznacznie. Zauważmy też, że zachodzi ważna zależność

$$(A')' = A.$$

Ponadto mamy następujące własności:

- jeśli  $|SA| < r$  to  $|SA'| > r$ , czyli punkty wewnątrz okręgu inwersyjnego przechodzą na zewnątrz, a punkty zewnętrzne na wewnętrzne;
- jeśli  $|SA| = r$  to  $|SA'| = r$ , czyli każdy punkt okręgu inwersyjnego przechodzi na siebie.

*Uwaga:* Punktowi  $S$  nie jest przyporządkowany żaden punkt płaszczyzny.

W bardziej zaawansowanej teorii wygodnie jest przyporządkować  $\infty$  punktowi  $S$ .

Wtedy prosta rozumie się jako okrąg o promieniu  $\infty$ .

### Konstrukcja obrazów inwersyjnych przy pomocy cyrkla i linijki

Omówimy teraz konstrukcyjne znajdowanie obrazów inwersyjnych punktów i zbiorów. Będziemy wykorzystywać następującą własność trójkąta prostokątnego  $\triangle ABC$  z kątem prostym  $C$  i wysokością  $CH$ :

$$|AH| \cdot |AB| = |CA|^2$$

Wynika ona z podobieństwa trójkątów  $\triangle AHC$  oraz  $\triangle ACB$ .

a) punkt  $A$  leży na zewnątrz okręgu  $O(S; r)$ . Rysujemy okrąg o średnicy  $|SA|$ . Przecina on okrąg inwersyjny  $O(S; r)$  w punktach  $B$  i  $B'$ . Prosta łącząca te punkty



przecina półprostą  $l_{SA}$  w punkcie  $A'$ . Jest to obraz inwersyjny punktu  $A$ , gdyż z uwagi na (1) mamy

$$|SA| \cdot |SA'| = |SB|^2 = r^2.$$

b) punkt  $A$  leży we wnętrzu okręgu  $O(S, r)$ . Prosta przechodząca przez punkt  $A$  i prostopadła do  $l_{SA}$  przecina okrąg  $O(S, r)$  w punktach  $B$  i  $B'$ . Styczna do okręgu  $O(S, r)$  w punkcie  $B$  przecina półprostą  $l_{SA}$  w punkcie  $A'$ , który jest szukanym obrazem inwersyjnym.

Obrazy inwersyjne można również konstruować tylko samym cyrklem, ale jest to możliwe, tylko gdy

$$|SA| > \frac{r}{2}.$$

Robimy to w dwóch krokach.

- 1) Rysujemy okrąg o środku w punkcie  $A$  i promieniu  $|SA|$ . Przecina on okrąg  $O(S, r)$  w dwóch punktach, jednym z nich jest  $B$ .
- 2) Rysujemy okrąg o środku w punkcie  $B$  i promieniu  $r$ . Przecina on półprostą  $l_{SA}$  w punkcie  $A'$ . Jest to obraz inwersyjny punktu  $A$ , gdyż trójkąty równoramienne  $\Delta SAB$  i  $\Delta SBA'$  są podobne (mają te same kąty). Zatem

$$\frac{|SA|}{|SB|} = \frac{|BA'|}{|SA'|}.$$

Stąd

$$|SA| \cdot |SA'| = |SB| \cdot |BA'| = r^2$$

### Obrazy inwersyjne prostych i okręgów

Zbadamy teraz obrazy inwersyjne prostych i okręgów względem ustalonego okręgu  $O(S, r)$ . Oprzemy się na następującej obserwacji:

**Twierdzenie 1:** Niech  $A'$  i  $B'$  będą obrazami inwersyjnymi, odpowiednio, punktów  $A$  i  $B$  względem okręgu  $O(S, r)$ . Wtedy  $\Delta ASB$  i  $\Delta B'SA'$  są podobne.

**Dowód:** Zauważmy, że kąt  $ASB =$  kąt  $B'SA'$ , jako kąt wspólny. Ponadto, z definicji inwersji, mamy  $|SA| \cdot |SA'| = r^2 = |SB| \cdot |SB'|$ . Stąd

$$\frac{|SA|}{|SB|} = \frac{|SB'|}{|SA'|},$$

co daje żądane podobieństwo.

*1. Obrazem inwersyjnym prostej  $l$ , nie zawierającym punktu  $S$ , jest okrąg przechodzący przez  $S$ , bez punktu  $S$ , przy czym prosta zawierająca średnicę jest prostopadła do  $l$ .*

Aby to uzasadnić należy rozpatrzyć różne położenia prostej  $l$  względem okręgu  $O(S, r)$ .

- 1) *Prosta  $l$  jest rozłączna z okręgiem  $O(S, r)$ .*

Niech prosta  $k$  prostopadła do  $l$  i przechodząca przez  $S$  przecina  $l$  w punkcie  $A$ . Oznaczmy przez  $A'$  obraz inwersyjny punktu  $A$  ( $A'$  leży wewnątrz koła). Wtedy obrazem inwersyjnym prostej  $l$  jest okrąg  $O$  o średnicy  $SA'$ . Weźmy dowolny punkt  $P \in l$  i niech  $P'$  będzie punktem przecięcia prostej  $l_{SP}$  z okręgiem  $O$ . Wtedy trójkąty prostokątne  $\Delta ASP$  i  $\Delta P'SA'$  są podobne (mają wspólny kąt). Zatem z Twierdzenia 1 wynika, iż obrazem inwersyjnym punktu  $P$  jest punkt  $P'$ .

2) *Prosta  $l$  jest styczna do okręgu  $O(S, r)$  w punkcie  $A$ .*

Niech prosta  $k$  prostopadła do  $l$  i przechodząca przez  $S$  przecina  $l$  w punkcie  $A$ . Wtedy  $A' = A$ . Niech  $O$  będzie okręgiem o średnicy  $SA'$ . Wtedy trójkąty prostokątne  $\Delta ASP$  i  $\Delta P'SA$  są podobne (mają wspólny kąt). Zatem z Twierdzenia 1 wynika, iż obrazem inwersyjnym punktu  $P$  jest punkt  $P'$ .

3) Prosta  $l$  przecina okrąg  $O(S, r)$  w dwóch punktach. Niech  $k$  będzie prosta prostopadła do  $l$  i przechodząca przez  $S$ , zaś  $A$  punktem przecięcia  $k$  i  $l$ . Wtedy  $A$  leżącym wewnątrz okręgu, a jego obraz inwersyjny  $A'$  na zewnątrz. Rozważmy okrąg  $O$  o średnicy  $SA'$ . Niech  $P \in l$  i  $P'$  będzie punktem przecięcia prostej  $l_{SP}$  z okręgiem  $O$ . Obrazem inwersyjnym prostej  $l$  jest okrąg  $O$  o średnicy  $SA'$ . Uzasadnienie jest podobne jak w przypadku 1.

*II. Obrazem inwersyjnym okręgu  $O$  przechodzącego przez  $S$ , nie zawierającym punktu  $S$  jest prosta  $l$  prostopadła do średnicy okręgu  $O$ .*

Ponieważ dowolny punkt  $P \in l$  przechodzi na punkt  $P' \in O$ , to obrazem inwersyjnym punktu  $P'$  jest punkt  $P$ .

*III. Obrazem inwersyjnym (względem okręgu  $O(S, r)$ ) okręgu  $O$  nie zawierającego  $S$  jest okrąg  $O'$  nie zawierający punktu  $S$ .*

Uzasadnienie opiera się na pojęciu (wprowadzonym przez Steinerja) potęgi punktu  $S$  względem okręgu  $O(A, R)$ . Zakładamy, że pojęcie to i jego własności są znane uczniom.

Krótkie przypomnienie: Niech prosta  $l$  przechodząca przez  $S$  przecina okrąg  $O = O(A, R)$  w punktach  $P$  i  $Q$ . Wtedy z twierdzenia Euklidesa wynika, że iloczyn  $|PS| \cdot |SQ|$  nie zależy od wyboru prostej i równa się  $|ST|^2$ , gdzie  $T$  jest punktem styczności prostej stycznej do okręgu. Potęgą punktu  $S$  względem okręgu  $O$  nazywamy liczbę

$$p = \begin{cases} -|PS| \cdot |SQ| & \text{gdy } S \text{ leży wewnątrz } O, \\ |PS| \cdot |SQ| & \text{gdy } S \text{ leży na zewnątrz } O, \\ 0 & \text{gdy } S \text{ leży na } O. \end{cases}$$

Przechodząc do zbadania obrazu inwersyjnego okręgu  $O = O(A, R)$  rozpatrzmy tylko sytuację, gdy środek inwersji  $S$  leży na zewnątrz  $O$  (w przypadku, gdy  $S$  leży wewnątrz lub na okręgu rozumuje się analogicznie). Rozważmy jednokładność o środku  $S$  i skali  $r^2/p$ , gdzie  $p$  jest potęgą punktu  $S$  względem okręgu  $O$ . Wtedy obrazem okręgu  $O$  jest okrąg  $O' = O(A', R')$ . Ustalmy punkt

$P \in O(A, R)$ . Prosta  $l_{SP}$  przecina okrąg  $O$  w punktach  $P$  i  $Q$ , a okrąg  $O'$  w punktach  $Q'$  i  $P'$ , gdzie  $PA \parallel Q'A'$  (tzn.  $\Delta ASP$  przechodzi na  $\Delta A'SQ'$ , a  $\Delta ASQ$  na  $\Delta A'SP'$ ). Wtedy mamy

W takim razie

$$|SP| \cdot |SQ| = p, \quad |SQ'| = |SP| \cdot \frac{r^2}{p}, \quad |SP'| = |SQ| \cdot \frac{r^2}{p}.$$

$$|SP| \cdot |SP'| = |SP| \cdot |SQ| \cdot \frac{r}{p} = p \cdot \frac{r}{p} = r^2.$$

A więc  $P'$  jest obrazem inwersyjnym punktu  $P$ , a  $Q'$  obrazem  $Q$ . W takim razie obrazem inwersyjnym okręgu  $O(A, R)$  jest okrąg  $O(A', R')$ .

### Rozwiązanie problemu Steinera

Przejdziemy teraz do rozwiązania problemu Steinera. Udowodnimy najpierw

**Twierdzenie 2:** Każde dwa rozłączne okręgi można przekształcić inwersyjnie na okręgi współśrodkowe.

#### Dowód

Oznaczmy dane okręgi rozłączne przez  $O_1 = O(S_1, R_1)$  i  $O_2 = O(S_2, R_2)$ . Niech  $C$  będzie takim punktem na prostej  $l_{S_1S_2}$ , który ma tę samą potęgę względem  $O_1$  i  $O_2$ . Taki punkt musi istnieć. Niech bowiem  $A$  i  $B$  będą punktami styczności prostych przechodzących przez dowolny, ale ustalony punkt  $C \in l_{S_1S_2}$  i stycznych, odpowiednio, do  $O_2$  i  $O_1$ . Wtedy potęgi punktu  $C$  względem  $O_2$  i  $O_1$  wynoszą, odpowiednio,

$$p_1 = |CB|^2 \quad i \quad p_2 = |CA|^2.$$

Gdy  $C$  zbliża się do  $S_1$  to  $p_1$  dąży do 0. Podobnie, gdy  $C$  zbliża się do  $S_2$  to  $p_2$  dąży do 0. Musi więc istnieć taki punkt  $C$ , że  $p_1 = p_2 = p$ . W takim razie

$$|CB|^2 = |CA|^2 = p.$$

Rozważmy teraz okrąg  $O_3 = O(C, \sqrt{p})$  o środku  $C$  i promieniu  $\sqrt{p}$ . Przecina on prostą  $l_{S_1S_2}$  w dwóch punktach. Oznaczmy przez  $S$  ten z nich, który leży wewnątrz  $O_2$ . Rozważmy inwersje względem okręgu  $O = O(S, r)$  ( $r$  może być dowolne). Udowodnimy, że w tej inwersji okręgi  $O_1$  i  $O_2$  przechodzą na współśrodkowe okręgi  $O_1$  i  $O_2$ . Mamy bowiem:

okrąg  $O_3$  przechodzi na prostą  $l$  prostopadłą do  $l_{S_1S_2}$ ,

okręgi  $O_1$  i  $O_2$  przechodzą na okręgi  $O_1'$  i  $O_2'$ , których środki leżą na  $l_{S_1S_2}$  i jednocześnie na  $l$ , gdyż  $B'$  i  $A'$  leżą na  $l$  ( $\text{kąt } S_1BC = \text{kąt } S_2AC = 90^\circ$ ).

W takim razie oba okręgi  $O_1$  i  $O_2$  mają wspólny środek będący punktem przecięcia  $l_{S_1S_2}$  i  $l$ .

**Rozwiązanie:** Przypuśćmy, że w pierścień pomiędzy okręgami  $O_1$  i  $O_2$  udało się wpisać okręgi styczne  $C_1, \dots, C_n$ . Przekształćmy inwersyjnie okręgi  $O_1$  i  $O_2$  na okręgi

współśrodkowe  $O_1'$  i  $O_2'$ . Wtedy okręgi  $C_1, \dots, C_n$  przekształcą się na okręgi  $C_1', \dots, C_n'$  wypełniające stycznie pierścień pomiędzy  $O_1'$  i  $O_2'$ . Weźmy teraz dowolny okrąg  $K_1$  styczny do  $O_1$  i  $O_2$ . W tej inwersji zostanie on przekształcony na okrąg  $K_1'$  styczny do  $O_1$  i  $O_2$ . Startując z  $K_1'$  da się więc pierścień pomiędzy  $O_1'$  i  $O_2'$  wypełnić okręgami  $K_1, \dots, K_n$ . Stosując jeszcze raz inwersję otrzymamy okręgi  $K_1'', \dots, K_n''$  wypełniające stycznie pierścień pomiędzy  $O_1'' = O_1$  i  $O_2'' = O_2$ .

Uwaga: Dodatkowo otrzymaliśmy informację, że liczba okręgów stycznych wpisanych w pierścień pomiędzy  $O_1$  i  $O_2$  jest zawsze taka sama, bo tak jest dla okręgów współśrodkowych.

### Literatura

H.S.M. Coxeter, Wstęp do Geometrii Dawnej i Nowej, PWN 1967.

V. Prasolov, Problems in Plane and Solid Geometry (Internet).



## GEOMETRIA JEST PROSTA

*prof. Krzysztof Chelmiński*

Zaprezentowany wykład miał na celu zainteresować ucznia analizowaniem zadań z geometrii elementarnej. Geometria nie jest zbyt lubiana przez uczniów, gdyż wymaga często niestandardowego sposobu rozumowania. Jednakże stwierdzenie, czy jakaś metoda jest standardowa czy nie, jest bardzo subiektywne i zależy od tego co uczeń zalicza do swoich standardów. Ten wykład próbuje pokazać uczniowi, jak dużo jest elementarnych zadań geometrycznych bardzo często związanych z zagadnieniami pochodzącymi z innych nauk, które można zaliczyć do standardowych rozumowań szkolnych.

Pierwsza grupa zadań zaprezentowanych na wykładzie wykorzystywała różne izometrie płaszczyzny lub najmocniejsze twierdzenie geometrii w konstrukcjach geometrycznych. Najprostsze zadania konstrukcyjne, wykorzystujące izometrie, można podzielić na następujące kategorie:

1. Dane są dwie figury  $F_1$  i  $F_2$  oraz punkt  $P$ . Znajdź punkty  $A \in F_1$  i  $B \in F_2$  takie, aby punkt  $P$  był środkiem odcinka  $AB$ .
2. Dane są dwie figury  $F_1$  i  $F_2$  oraz punkt  $P$ . Znajdź punkty  $A \in F_1$  i  $B \in F_2$  takie, aby  $AP = BP$  oraz kąt  $\angle APB$  był zadany.
3. Dane są dwie figury  $F_1$  i  $F_2$  oraz prosta  $l$ . Znajdź punkty  $A \in F_1$  i  $B \in F_2$  takie, aby prosta  $l$  była symetralną odcinka  $AB$ .
4. Dane są dwie figury  $F_1$  i  $F_2$  oraz wektor  $\vec{v}$ . Znajdź punkty  $A \in F_1$  i  $B \in F_2$  takie, aby  $\vec{AB} = \vec{v}$ .

Wszystkie tego typu zadania rozwiązuje się jednakowo. Należy znaleźć obraz, na przykład figury  $F_1$ , w odpowiedniej izometrii  $I$  oraz rozważyć zbiór  $I(F_1) \cap F_2$ . Na wykładzie przedstawiłem zadanie o dzieleniu działki trójkątnej przez zadany punkt  $P$  tak aby pola powierzchni odciętych działek były sobie równe. Po wstępnej analizie zadania zauważa się, że jest to zadanie z kategorii drugiej i wystarczy znaleźć obraz jednego ramienia kąta w symetrii środkowej względem punktu  $P$ . Proponuję bardzo ładne uogólnienie tego zadania.

### Zadanie 1.

Na płaszczyźnie dane są 4 parami nierównoległe proste  $l_1, l_2, l_3, l_4$  oraz punkt  $O$  nie należący do żadnej z tych prostych. Znajdź punkty  $A_i \in l_i$  dla  $i = 1, 2, 3, 4$  takie, że czworokąt  $A_1A_2A_3A_4$  jest równoległobokiem, którego środkiem symetrii jest punkt  $O$ .

**Wskazówka:** zadane proste zawierają boki czworokąta wypukłego  $P_1P_2P_3P_4$ . Grupujemy zadane proste w dwie pary. Pierwsza para to proste  $P_1P_2$  i  $P_3P_4$  oraz





druga para to proste  $P_1P_4$  i  $P_2P_3$ . Do każdej pary prostych i punktu  $O$  stosujemy zadanie o działce trójkątnej i otrzymujemy przekątne poszukiwanego równoległoboku.

Ostatni przykład zadania konstrukcyjnego prezentowany we wstępnej części wykładu wykorzystywał tak zwane najmocniejsze twierdzenie geometrii.

**Najmocniejsze twierdzenie geometrii.** Dany jest okrąg  $o$  i punkt  $P$  leżący na zewnątrz tego okręgu. Przez punkt  $P$  prowadzimy proste styczne do okręgu  $o$  i oznaczmy punkty styczności z okręgiem przez  $A$  i  $B$ . Wtedy zachodzi równość  $PA = PB$ .

Prostą konsekwencją tego twierdzenia jest następujący fakt.

**Fakt 1.** Dany jest okrąg  $o$  i dwie proste styczne do  $o$  przecinające się w punkcie  $P$ . Prowadzimy trzecią prostą styczną do  $o$  przecinającą zadane dwie styczne w punktach  $A$  i  $B$ , tak aby trójkąt  $PAB$  nie zawierał punktów ograniczonych danym okręgiem  $o$ . Wtedy obwód trójkąta  $PAB$  jest równy sumie dwóch odcinków stycznych do  $o$  poprowadzonych z punktu  $P$ .

Nietrudno zauważyć, że ten fakt pozwala odcinać na ramionach danego kąta trójkąty o zadanym z góry obwodzie. Przedstawiony fakt jest też ściśle związany z bardzo ładną i często wykorzystywaną własnością okręgów dopisanych do danego trójkąta.

**Fakt 2** Dany jest trójkąt  $ABC$  i okrąg dopisany do tego trójkąta tzn. okrąg styczny do jednego boku tego trójkąta i do przedłużeń pozostałych dwóch boków. Wtedy punkt styczności okręgu dopisanego do podstawy trójkąta i przeciwległy wierzchołek trójkąta połowią obwód tego trójkąta.

Jako uzupełnienie tego materiału proponuje następujące zadanie konstrukcyjne, które bardzo łatwo sformułować także w języku matematyki stosowanej.

### Zadanie 2

Dany jest kąt wypukły  $\alpha$  o wierzchołku  $P$  oraz odcinki o długościach  $t$  i  $a$ . Poprowadzić prostą, która odetnie od kąta trójkąt  $PAB$  o obwodzie  $2t$  taki, że  $AB = a$ .

**Wskazówka:** Konstrukcja poprowadzenia wymaganej w zadaniu prostej jest związana z następującą konfiguracją. Mamy dwa okręgi rozłączne o rodnych promieniach i prowadzimy wspólne styczne  $k$ ,  $l$  zewnętrzne do obu tych okręgów (tzn. takie styczne, że oba okręgi leżą po tej samej stronie stycznej). Styczne te przecinają się w punkcie  $P$ . Następnie prowadzimy wspólną styczną wewnętrzną  $m$  do danej pary okręgów (tzn. taka styczna, że dane okręgi leżą po rodnych stronach tej stycznej). Niech  $m$  przecina  $k$  i  $l$  w punktach  $K$  i  $L$  odpowiednio. Wtedy długość boku  $KL$  w trójkącie  $PKL$  jest równa długości odcinka stycznego na stycznej zewnętrznej od punktu styczności z jednym okręgiem do punktu styczności z drugim





okręgiem. Dowód tego faktu znajduje się w zbiorze zadań dla ucznia dołączonym do tych materiałów.

Następną grupą zadań przedstawionych na wykładzie były zadania o kątach w okręgu. Zadania te opierały się na kilku podstawowych twierdzeniach znanych z podręczników szkolnych oraz na dwóch nieco mniej znanych twierdzeniach.

**Twierdzenie 1** (o kacie między styczną a cięciwą). Dany jest okrąg  $o$  o cięciwa  $AB$  oraz styczna  $l$  do okręgu  $o$  w punkcie  $A$ . Wtedy kąt ostry pomiędzy styczną  $l$  a cięciwą  $AB$  jest równy kątowi wpisanemu w okrąg  $o$  i opartemu na mniejszym z łuków jakie  $AB$  wycina z tego okręgu.

**Twierdzenie 2** (o symetralnej i dwusiecznej). Dany jest trójkąt  $ABC$  wpisany w okrąg  $o$ . Wtedy dwusieczna kąta przy wierzchołku  $A$  przecina się z symetralną boku  $BC$  na okręgu  $o$ .

Twierdzenie drugie podaje prosty sposób rysowania dwusiecznej kąta wewnętrznego trójkąta jeżeli dany jest okrąg opisany na tym trójkącie. Jako nietrudne uzupełnienie tego materiału proponuje następujące zadanie.

### Zadanie 3.

Niech  $AB$  i  $CD$  będą nieprzecinającymi się cięciwami danego okręgu  $o$ . Znajdź kąt pomiędzy  $AC$  i  $BD$ .

**Wskazówka:** Oczywiście zakładamy, że  $AC$  i  $BD$  się przecinają. Odpowiedz w tym zadaniu zalety od tego, czy punkt przecięcia się tych prostych leży wewnątrz czy na zewnątrz okręgu. W pierwszym przypadku poszukiwany kąt jest sumą kątów wpisanych opartych na łukach  $AB$  i  $CD$ , a w drugim różnicą tych kątów.

Bardzo ładnym zastosowaniem twierdzenia o symetralnej i dwusiecznej jest następujące zadanie.

### Zadanie 4.

Wykaz, że dwusieczne kątów wewnętrznych trójkąta  $ABC$  są wysokościami trójkąta  $o$  wierzchołkach będących punktami przecięcia się dwusiecznych z okręgiem opisanym na tym trójkącie.

**Wskazówka:** Niech  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  będą punktami przecięcia się dwusiecznych kątów  $A$ ,  $B$ ,  $C$  z okręgiem opisanym na trójkącie  $ABC$ . Należy wykazać, że prosta  $AA'$  jest prostopadła do prostej  $B'C'$ . Niech  $P$  będzie punktem przecięcia się tych prostych. Zauważamy, że w trójkącie  $A'C'P$  suma kątów wewnętrznych przy wierzchołkach  $A$  i  $C'$  jest kątem wpisanym opartym na sumie łuków będących połową okręgu, więc jest kątem prostym.

Ostatnią grupą zadań prezentowanych na wykładzie były zadania wykorzystujące pojęcie symediany w trójkącie. Jest to pojęcie nieco zapomniane w geometrii elementarnej. Dlatego aby uzupełnić materiał szkolny warto czasami sięgnąć po narzędzia wykraczające poza standardowy podręcznik szkolny.



**Definicja.** W trójkącie  $ABC$  symedianą poprowadzoną z wierzchołka  $C$  nazywamy prostą będącą obrazem dwusiecznej kąta  $C$  w symetrii osiowej względem środkowej poprowadzonej z wierzchołka  $C$ .

Jednym z ważniejszych faktów dotyczących symedian jest następujące twierdzenie.

**Twierdzenie 3** Symediany w trójkącie przecinają się w jednym punkcie.

Dowód tego twierdzenia opiera się na następującym ogólnym stwierdzeniu. Jeżeli proste  $AA'$ ,  $BB'$  i  $CC'$  przechodzące przez wierzchołki trójkąta  $ABC$  i przecinające boki tego trójkąta w punktach  $A'$ ,  $B'$  i  $C$  odpowiednio przecinają się w jednym punkcie, to proste będące obrazami tych prostych w symetriach osiowych względem dwusiecznych odpowiednich kątów wewnętrznych trójkąta  $ABC$  też przecinają się w jednym punkcie. Nietrudny dowód tego stwierdzenia korzysta z trygonometrycznej wersji twierdzenia Cevy. Ogólnie wiadomo, że dwusieczne w trójkącie przecinają się w jednym punkcie, więc bezpośrednio z przytoczonego stwierdzenia symediany przecinają się w jednym punkcie.

Wykład wspominał o innych ciekawych faktach dotyczących symedian.

**Fakt 3** Symediana dzieli postawę  $AB$  trójkąta w stosunku  $(AC)^2 : (BC)^2$ .

Fakt ten ładnie się łączy ze znanym ze szkolnego materiału twierdzeniem o dwusiecznej.

**Fakt 4** Jeżeli  $AK$  jest symedianą w trójkącie  $ABC$  to styczne do okręgu opisanego na tym trójkącie w punktach  $B$  i  $C$  oraz  $AK$  są współpękowe.

Teza tego faktu może być łatwo wykorzystywana do konstrukcji symediany w danym trójkącie. Wystarczy narysować okrąg opisany na trójkącie i przez punkt przecięcia się stycznych do tego okręgu w punktach  $B$  i  $C$  poprowadzić prostą przez wierzchołek  $A$ .

Dowody tych faktów są zawarte w dołączonym do materiałów zbiorku zadań.

## PIERWSZE KROKI W ŚWIECIE FRAKTALI

**dr Agnieszka Badeńska**

Pojęcie fraktala zawdzięczamy francuskiemu matematykowi, urodzonemu w Warszawie, Benoit Mandelbrotowi (1924-2010), który w latach pięćdziesiątych XX wieku wygenerował - przy pomocy ówczesnych komputerów - pierwsze obrazy zbiorów fraktalnych. Nie oznacza to, że przedtem podobne obiekty nie były znane. Matematycy już wcześniej podejmowali próby naszkicowania, zbadania tych dziwnych zbiorów, jednak wymykały się one dotychczasowym metodom badawczym, tak w geometrii jak i analizie.

Ilustracje stworzone przez Mandelbrota w znacznej mierze przyczyniły się do wzrostu popularności zbiorów fraktalnych. Ich piękno przyciągało kolejnych badaczy, co pozwoliło na dość szybki i intensywny rozwój tej dziedziny. Wkrótce okazało się, że fraktale to nie tylko niezwykle obrazy, ale także doskonałe narzędzie służące do opisu obiektów występujących w przyrodzie.

Celem naszego wykładu jest zapoznanie uczniów ze zbiorami fraktalnymi i pewnymi ich zastosowaniami. Oczywiście nie jest możliwe zaprezentowanie tu wszystkich zastosowań fraktali, które stały się użyteczne w wielu różnorodnych dziedzinach (m.in. grafice komputerowej, fizyce statystycznej, krytalografii, medycynie). Ten fragment, który prezentujemy, niech więc będzie motywacją dla naszych uczniów do zgłębiania świata fraktali i samodzielnych poszukiwań. Z drugiej strony jest to doskonałe ćwiczenie rozwijające tak wyobraźnię przestrzenną (konstrukcje zbiorów fraktalnych) jak i umiejętności analityczne (szacowanie wymiaru)

### OPIS WYKŁADU

Wykład możemy podzielić na trzy części, w których staramy się odpowiedzieć na następujące pytania:

1. Co to jest fraktal?
2. Jak policzyć jego wymiar?
3. Do czego mogą przydać się fraktale?

Pierwszą część rozpoczynamy od zaprezentowania wyników poszukiwań fraktali w Internecie. Jeśli chodzi o cechy wspólny znalezionych obiektów podkreślimy trzy aspekty: po pierwsze dostrzegamy niezwykle skomplikowaną strukturę tych zbiorów, składających się z „poszarpanych”, często spiralnych wzorów, rozgałęziających się w nieskończoność; po drugie pewne fragmenty, wycinki obrazu są podobne do całości, czasem wręcz stanowią jej mniejszą kopię; po trzecie wśród



ilustracji fraktali pojawia się wiele obiektów pochodzących z natury (paprocie, drzewa, płatki śniegu).

Następnie, korzystając właśnie z przykładów występujących w przyrodzie wyjaśniamy podstawowe cechy zbiorów fraktalnych. Zdjęcie fiordów ilustruje **skomplikowaną strukturę**, którą trudno opisać w języku geometrii euklidesowej, natomiast na podstawie brokuła Romanesco i dobrze znanego nam kalafiora wyjaśniamy pojęcie **samopodobieństwa**. Tutaj możemy się posłużyć także innymi przykładami - warto sięgnąć chociażby do map dostępnych w szkolnej pracowni geograficznej, aby przyrzeć się linii brzegowej wysp czy kontynentów. Możemy również zaproponować uczniom samodzielne ćwiczenie, polegające na sfotografowaniu kalafiora oraz jego różyczki w taki sposób, aby trudno było je rozróżnić.

Fraktal nie ma jednoznacznej ścisłej definicji, o tym, czy dany obiekt zaliczymy do fraktali czy też nie, decydują pewne własności. Mówimy zatem, że fraktal jest to zbiór, któremu przypisujemy następujące cechy:

- ma skomplikowaną strukturę, której nie da się opisać w języku geometrii euklidesowej,
- jest samopodobny, tj. składa się z mniejszych kopii samego siebie,
- jego wymiar fraktalny jest większy niż topologiczny (wymiar topologiczny punktu to 0, krzywej 1, powierzchni 2, itd.) i nie musi być liczbą całkowitą.

Tę część kończymy prezentując kilka klasycznych przykładów fraktali: zbiór Cantora, krzywą (i płatek) Kocha, trójkąt Sierpińskiego oraz gąbkę Mengera. Wyróżniamy tutaj dwa rodzaje opisu konstrukcji: metodą „podziel i usuń/doklej” lub za pomocą pewnej rodziny funkcji. Zarówno dla rozważań dotyczących wymiaru jak i dla zastosowań fraktali kluczowe jest dobre zrozumienie tych konstrukcji (w szczególności drugiej z wymienionych metod), dlatego wrócimy do tego tematu w dalszej części.

Druga część wykładu dotyczy sposobu wyznaczania **wymiaru fraktalnego** zbiorów samopodobnych. Wymiar (dokładniej wymiar topologiczny) jest pojęciem intuicyjnie kojarzonym z liczbą parametrów potrzebnych do opisanie danego zbioru (długość, szerokość, wysokość etc.). I tak, punkt ma wymiar 0, odcinek czy krzywa wymiar 1, figury płaskie są dwuwymiarowe, a bryły trójwymiarowe. Wymiar fraktalny natomiast mierzy geometryczny wzrost liczby elementów podziału zbioru w danej skali.

Zaczynamy od najprostszych zbiorów samopodobnych, nie będących jednak fraktalami. Analizując podziały w różnych skalach odcinka, kwadratu czy kostki, wprowadzamy następującą zależność:

$$n = s^d,$$

gdzie  $n$  jest liczbą elementów podziału,  $s$  skalą tego podziału (mówiąc ściślej jej odwrotnością), natomiast  $d$  wymiarem. Jeśli więc zbiór samopodobny składa się



z  $n$  podzbiorów, a każdy jest  $s$  razy mniejszą kopią całości, wówczas wymiar fraktalny  $d$  tego zbioru jest rozwiązaniem powyższego równania.

Wyprowadzony przez nas wzór stosujemy do dwóch wcześniej poznanych przykładów: zbioru Cantora oraz trójkąta Sierpińskiego. W pierwszej kolejności pokazujemy, że ich wymiary nie są liczbami całkowitymi, a następnie próbujemy wykonać ich dokładniejsze oszacowania. W tym celu korzystamy jedynie z narzędzia pozwalającego wyznaczyć pierwiastek kwadratowy, co daje nam przybliżenie wymiaru z dokładnością do  $d$  dla pewnego  $k$ .

Celowo nie wprowadzamy tutaj logarytmu, aby wykład był zrozumiały również dla uczniów nie znających tego pojęcia. Ponadto, rozwiązanie równania w postaci logarytmu jest jedynie teoretycznym wynikiem, ponieważ nasi uczniowie nie znają jeszcze narzędzi służących do oszacowania wartości logarytmu. Nasze podejście pozwala uczniowi eksperymentować i krok po kroku dochodzić do coraz lepszego przybliżenia poszukiwanego wymiaru. Oczywiście jeśli wykład prezentujemy uczniom znającym pojęcie logarytmu, warto do niego w tym miejscu nawiązać.

Ostatnia część wykładu poświęcona jest zastosowaniom fraktali. Tutaj oczywiście musieliśmy się ograniczyć do zaprezentowania jedynie pewnego ich wyboru, o kilku innych jeszcze sobie powiemy. Skupiamy się więc na tych dziedzinach, które wykorzystują dwie cechy fraktali: po pierwsze doskonale imitują naturę, a po drugie aby je narysować wystarczy „zapamiętać” jedynie pewną rodzinę przekształceń. Dzięki tym własnościom fraktale stały się niezwykle użyteczne w **grafice komputerowej** oraz **fraktalnej kompresji obrazów**, co wyjaśniamy na zakończenie wykładu.

## SŁOWO O KONSTRUKCJI FRAKTALI

Jak już wspominaliśmy, podczas wykładu prezentujemy dwa sposoby opisu konstrukcji zbiorów samopodobnych. Pierwszy z nich, który nazywamy metodą „podziel i usuń” (lub nieco żartobliwie „wycinanką łowicką”) jest niezwykle prosty i intuicyjny, dlatego też od niego zaczynamy.

Wróćmy na chwilę do konstrukcji zbioru Cantora. Zaczynamy od odcinka jednostkowego, który w pierwszym kroku dzielimy na trzy równe części i usuwamy środkową (otrzymując dwa odcinki trzy razy krótsze niż wyjściowy). Kolejne kroki polegają na powtórzeniu procedury „podziel i usuń” dla każdego odcinka pojawiającego się na danym poziomie konstrukcji. W informatyce taka metoda nosi nazwę **rekurencji**.

W konstrukcji zbioru fraktalnego kluczowe jest to, że tę procedurę powtarzamy nieskończenie wiele razy. Dopiero efekt nieskończonej liczby iteracji, tj. powtórzeń, będzie miał własność samopodobieństwa (warto tu skłonić uczniów do zastanowienia się czy po skończonej liczbie kroków otrzymamy zbiór samopodobny?). Starajmy się jednak przy tej okazji unikać nazwy „granica zbiorów”. Pojęcie granicy zbiorów nie jest bowiem jednoznaczne i wymaga wprowadzenia





dotychczasowej struktury (np. metryki tj. sposobu mierzenia odległości między zbiorami). W przypadku zbioru Cantora możemy natomiast mówić o przecięciu czyli części wspólnej poszczególnych kroków naszej konstrukcji.

Druga metoda różni się jedynie sposobem opisu jednego kroku konstrukcji. Nie wymaga ona wykonywania pewnych operacji na każdym elemencie zbioru w danym kroku (np. jak w przypadku zbioru Cantora dla każdego małego odcinka), ale polega na zidentyfikowaniu funkcji, które zastosujemy do całego zbioru na danym etapie konstrukcji. Przy czym w prezentowanych przez nas klasycznych przykładach funkcje te są po prostu złożeniami skalowania i przesunięcia, w bardziej zaawansowanych przykładach (także w zastosowaniach) dochodzą jeszcze obroty, skręty itp.

Podczas wykładu prezentujemy tę metodę na przykładzie trójkąta Sierpińskiego. Do jego skonstruowania potrzebujemy trzech odwzorowań typu „zmniejsz dwa razy i przesunij w odpowiednie miejsce” (do góry, w lewo, w prawo). W pierwszym kroku stosujemy te funkcje do trójkąta równobocznego, otrzymując zbiór złożony z trzech mniejszych trójkątów, w drugim kroku te same funkcje stosujemy do całego zbioru, w efekcie uzyskując układ dziewięciu jeszcze mniejszych trójkątów itd. Co jest niezwykle istotne, przy tej metodzie naszą konstrukcję możemy zacząć od dowolnego niemal kształtu (co nie jest prawdą dla metody „podziel i usuń“)!

Zachęćmy naszych uczniów do sprawdzenia tego. Kiedy już zidentyfikujemy funkcje potrzebne do skonstruowania danego fraktala (np. zbioru Cantora czy rozważanego właśnie trójkąta Sierpińskiego), spróbujmy narysować kilka pierwszy kroków konstrukcji zaczynając od kwadratu lub koła. Zauważmy, że często nie potrzebujemy dokładnych wzorów wykorzystywanych odwzorowań, a jedynie używanego przez nas opisu słownego „zmniejsz ..razy i przesunij ...”. Uczniowie używający programów do tworzenia grafiki, mogą wykonać bardziej zaawansowanego ćwiczenia, tj. zacząć konstrukcję od bardziej skomplikowanych obrazów, dodać kolory itp.

Taką rodzinę funkcji wykorzystywanych w nieskończonym procesie konstrukcji zbioru nazywamy **iterowanym układem funkcyjnym** lub IFS-em (ang. *iterated function system*). Otrzymany za pomocą IFS-u zbiór nazywamy zbiorem granicznym lub atraktorem (ang. *attract*). Możemy powiedzieć, że „przyciąga” on punkty ze swojego otoczenia, to znaczy podczas kolejnych kroków punkty leżące niedaleko atraktora jeszcze bardziej się do niego zbliżają. To dlatego właśnie konstrukcję fraktali za pomocą IFS-u możemy zaczynać od różnych figur.

## JESZCZE O ZASTOSOWANIACH FRAKTALI

Wspominaliśmy na początku, że fraktale mają szerokie zastosowania. Była już mowa o grafice komputerowej i fraktalnej kompresji obrazów - fraktale okazały się tak użyteczne w tych dziedzinach właśnie dzięki konstruowaniu ich za pomocą





iterowanych układów funkcyjnych. Pozwala to tworzyć obrazy imitujące naturę przy znacznej oszczędności pamięci.

Warto tutaj wspomnieć, że właśnie ta cecha, tj. naśladowanie natury przez fraktale, była dla Mandelbrota motywacją do ich badania. Zanim zbiory fraktalne stały się popularne, badacze opisujący świat korzystali z narzędzi geometrii euklidesowej i tym samym bardzo go idealizowali. Mandelbrot podkreślał, że w rzeczywistości niewiele jest na przykład idealnie gładkich obiektów. Jak sam mówił, większość rzeczy występujących w otaczającym nas świecie cechuje chropowatość i właśnie fraktale pozwoliły tę chropowatość natury modelować z punktu widzenia matematycznego.

Ale zastosowania fraktali nie ograniczają się do wykorzystywania ich wyglądu. W fizyce statystycznej modele fraktalne służą na przykład do opisu trajektorii ruchu Browna, tj. chaotycznych (nieprzewidywalnych, przypadkowych) ruchów cząstek w cieczy lub gazie. To z kolei pozwala lepiej zrozumieć proces dyfuzji czyli rozprzestrzeniania się cząsteczek w danym ośrodku. W krystalografii wykorzystuje się fraktale do modelowania wzrostu kryształów. Badacze zajmujący się wytrzymałością materiałów stosują analizę fraktalną do opisu pęknięć wtórnych materiału. Wykresy danych finansowych również mają strukturę fraktalną.

Fraktale i wymiar fraktalny okazały się cennym narzędziem również w biologii, a nawet medycynie. Strukturę zbliżoną do fraktalnej wykazują m.in. płuca, naczynia krwionośne, komórki nerwowe, chromosomy. Pozwala to nie tylko modelować te układy, ale również diagnozować niektóre choroby - wykonuje się w tym celu analizę fraktalną obrazów pochodzących z prześwietleń rentgenowskich, tomografii komputerowej czy rezonansu. Pojawiły się nawet wyniki badań łączących zmiany wymiaru fraktalnego analizowanej tkanki ze stanem chorobowym.

Tym samym fraktale stały się nie tylko narzędziem wykorzystywanym przez naukowców, ale mogą okazać się przydatne każdemu z nas - choć nie zawsze jesteśmy tego świadomi.

### KILKA WAŻNYCH POJĘĆ

- chaotyczny - nieprzewidywalny, przypadkowy;
- iterowany układ funkcyjny - rodzina funkcji służąca do konstrukcji zbioru samopodobnego, poprzez stosowanie tych funkcji nieskończenie wiele razy, kolejno do zbiorów pojawiających się w poszczególnych krokach konstrukcji;
- wymiar fraktalny - miara geometrycznego wzrostu liczby elementów  $n$  podziału zbioru w danej skali  $s$ , tj. rozwiązanie równania:

$$n = s^d;$$

- wymiar topologiczny - minimalna liczba niezależnych parametrów potrzebnych do opisanie zbioru;
- zbiór samopodobny - zbiór, który składa się z pewnej liczby podzbiorów będących kopią całości.



# FIZYKA



## OD ŁUCZYWA DO LASERA

**dr inż. Irena Gronowska**

### Opis wykładu

Celem wykładu było pokazanie historii odkryć źródeł światła, pokazanie własności światła emitowanego przez kolejnie odkrywane źródła i pokazanie możliwości i skutków ich stosowania. Niezbędne jest też wyjaśnienie zjawisk fizycznych, wykorzystanych przy konstrukcji źródeł światła. Wiąże się z tym wprowadzenie nowych terminów, stosowanych przy opisie własności światła i występujących zjawisk.

W prehistorii najwcześniej człowiek poznał światło, którego źródłem było Słońce. Światło słoneczne umożliwiało roślinom, które dostarczały pożywienia ludziom i zwierzętom, a jednocześnie światło służyło człowiekowi do poznania świata. Umiejętność rozpalenia ogniska, zapalenia łuczywa, czy lampki oliwnej odkryło dalsze możliwości poznawcze. Człowiek zaczął się uniezależniać od warunków przyrodniczych takich jak pory dnia, roku i pogody. Dzięki możliwości oświetlenia powstały pierwsze rysunki naskalne. Pierwsze obrazy zapoczątkowały rozwój sztuki od prymitywnej do bardzo skomplikowanej. Proste rysunki przekształciły się też z czasem w znaki, które służyły do przekazywania informacji i przyczyniły się do rozwoju pisma. Równolegle rozwijały się umiejętności rysowania do celów technicznych – od rysunków przedmiotów życia codziennego do współczesnego rysunku technicznego i współczesnej rejestracji obrazów. W wieku XIX pojawiły się nowe źródła światła – lampy naftowe, lampy gazowe i żarówka, które wprowadziły gwałtowny rozwój techniki i poprawiły komfort życia codziennego w wyniku stosowania sztucznego oświetlenia.

Wszystkie wymienione wyżej źródła światła miały wspólne cechy – emitowały światło we wszystkich kierunkach oraz światło emitowane, tak zwane „białe”, było mieszaniną różnych barw, a używając języka fizyki, było mieszaniną fal elektromagnetycznych o różnych długościach, zmieniających się w sposób ciągły. Szkło było znane już w starożytności, podstawowe przyrządy optyczne, takie jak pryzmat czy soczewka znane są od wieków. Ludzie obserwowali barwne efekty przy przechodzeniu światła przez granice materiałów. Do czasów Newtona przypisywano je własnościom tych materiałów. Isaac Newton zauważył, że widmo światła białego jest własnością światła. W wieku XVII Wiliam Hyde Wollaston i niezależnie od niego Joseph Fraunhofer (1787 – 1826) odkryli ciemne prążki w widmie słonecznym. Odkryto widmo prążkowe, którego naturę wyjaśniono później. W wieku XIX Robert Bunsen i Gustav Kirchhoff odkryli, że każdemu pierwiastkowi można przypisać zestaw linii widmowych. Pod koniec XIX i na początku XX wieku powstały konstrukcje



lamp wyładowczych, w których wykorzystano świecenie gazów lub par metali podczas wyładowań elektrycznych. Najpopularniejszymi z tych lamp są stosowane do chwili obecnej - lampy neonowe i ręciovowe. Widmo emisyjne tych lamp składa się z pojedynczych długości fali.

Początek XX wieku, to gwałtowny rozwój fizyki teoretycznej. Niels Bohr sformułował postulaty odnoszące się do budowy wodoru. Model przewidywał stany stacjonarne atomu i emisję lub absorpcja promieniowania w postaci kwantów (porcji) energii w wyniku przejścia elektronu pomiędzy stanami stacjonarnymi.

$$h\nu = E_1 - E_2$$

gdzie  $h\nu$  - energia kwantu promieniowania,

$h$  – stała Plancka,

$\nu$  – częstość fali,

$E_1, E_2$  – energie całkowite atomu w stanie początkowym i końcowym.

Na podstawie modelu Bohra można wyznaczyć częstości emitowanego promieniowania, które są zgodne z wynikami doświadczalnymi.

Widmo emitowane przez pojedynczy atom nazywamy liniowym. Model Bohra dobrze opisuje atom wodoru i atomy wodoropodobne, dla atomów o bardziej skomplikowanej budowie nie jest odpowiedni. Stanowił jednak przełomową nowoczesną teorię uwzględniającą kwantowanie pędu i energii oraz pewien punkt wyjścia do rozwiązywania problemów budowy atomu.

Do celów badawczych i dydaktycznych jako źródła o widmie liniowym w laboratoriach stosowane są lampy neonowe, wodorowe, sodowe, ... . Lampy te są nazywane również lampami spektralnymi.

Spektrometry optyczne pozwalają badać substancje emitujące tak zwane widma pasmowe – promieniowanie emitowane w pewnym przedziale długości fal. Źródłem widm pasmowych są substancje zbudowane z cząsteczek. Charakter emitowanego widma zależy od struktury elektronowej substancji. W związku z tym zależy od stanu skupienia ciała, jak niżej pokazuje to tabela. Jeżeli jednak w jakiś sposób możemy wpłynąć na elektronową strukturę energetyczną, to również możemy zmienić charakter widma.

	<b>Rodzaj widma optycznego:</b>	<b>Źródło</b>
1.	liniowe	Gazy, pary metali
2.	pasmowe	Ciała o budowie cząsteczkowej
3.	ciągłe	Ciała stałe o wysokiej temperaturze, Słońce

Opisane wyżej widma powstawały w wyniku emisji spontanicznej.

Na początku XX wieku powstała idea emisji wymuszonej. Przewidziała ją praca Alberta Einsteina z roku 1917 na temat spontanicznej i wymuszonej emisji oraz



absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Dyskusję na temat emisji wymuszonej podjęli inni fizycy teoretycy, a następnie eksperymetatorzy. Pierwszy udany eksperyment otrzymania emisji wymuszonej został zrealizowany w zakresie mikrofal w roku 1954. Urządzenie to nazwano maserem.

Pierwszy laser zbudowany został w Hughes Research Aircraft Laboratory w Kalifornii przez T. H. Maimana. Materiałem, w którym zachodziła emisja wymuszona był rubin. Następnie powstały lasery gazowe – atomowe, jonowe i molekularne. Obecnie istnieje wiele różnych rozwiązań konstrukcji laserów – barwnikowe (cieczowe), lasery rentgenowskie, lasery na ciele stałym, stałym, w tym lasery półprzewodnikowe. Lista konstrukcji nie jest zamknięta. Lasery półprzewodnikowe są obecnie bardzo dynamicznie rozwijającą grupą laserów.

Podstawowymi elementami każdego lasera są: ośrodek aktywny, układ pompowania optycznego i rezonator optyczny.

- **Ośrodek aktywny** ma realizować wzmocnienie fali świetlnej, stanowi go zbiór atomów, cząsteczek, jonów, materiał półprzewodnikowy.
- **Układ pompujący** – zadaniem tego układu jest doprowadzenie atomów ośrodka aktywnego do takiego stanu, aby liczba atomów  $N_2$  w wyższym stanie energetycznym ( $E_2$ ) była większa od liczby atomów  $N_1$  w niższym stanie energetycznym ( $E_1$ )

$$N_2 > N_1 \text{ dla } E_2 > E_1 - \text{inwersja obsadzeń.}$$

- **Rezonator optyczny** ma za zadanie podtrzymanie drgań o jednej częstotliwości.

Podstawowe własności promieniowania laserowego:

- spójność przestrzenna (koherencja przestrzenna) – oznacza, że poprzeczny przekrój wiązki jest powierzchnią stałej fazy fali,
- monochromatyczność – długość fali odpowiada długości fali wzbudzonego promieniowania wymuszonego, do której dostrojony jest rezonator lasera.

Ze względu na swoje własności i szeroki zakres mocy promieniowania lasery znalazły zastosowania w bardzo wielu dziedzinach nauki, techniki, medycyny i życia codziennego. Oto niektóre z nich: badania powierzchni materiałów, precyzyjna obróbka materiałów, znakowanie narzędzi, wykorzystywanie wiązki laserowej jako nośnika informacji w telekomunikacji, skalpel laserowy w chirurgii, dalmierze geodezyjne, wskaźniki laserowe, element drukarki laserowej, broń laserowa...

Istnieją lasery emitujące podczerwień, promieniowanie widzialne, ultrafiolet, a nawet promieniowanie rentgenowskie. Moc promieniowania wynosi od miliwatów do megawatów.

### Lasery półprzewodnikowe

Generację fotonów uzyskuje się w wyniku przejścia nadmiarowych elektronów z pasma przewodnictwa do pasma podstawowego. Jest to proces rekombinacji promienistej par elektron - dziura, zachodzący w półprzewodnikach o tak zwanej



prostej przerwie wzbronionej. Inwersja obsadzeń otrzymywana jest w wyniku przepływu znacznego prądu przez złącze p-n spolaryzowane w kierunku przewodzenia. Obszar aktywny ma większy współczynnik załamania niż obszary sąsiednie, powstaje w ten sposób falowód optyczny, co podnosi wydajność procesów emisji wymuszonej.

### Słownik kluczowych pojęć

**Barwa** – termin niefizyczny opisujący naszą ocenę wzrokową wyglądu ciała, terminem fizycznym jest długość fali, ponieważ można ją zmierzyć.

**Dioda elektroluminescencyjna** – dioda półprzewodnikowa, emitująca promieniowanie optyczne. Spolaryzowana jest w kierunku przewodzenia. Przy znacznym prądzie diody zachodzi zjawisko rekombinacji promienistej i dioda staje się źródłem światła.

**Emisja spontaniczna** – zjawisko emitowania promieniowania elektromagnetycznego przez atomy lub cząsteczki, które przechodzą bez żadnej przyczyny wewnętrznej ze stanu energetycznie wyższego do stanu niższego

**Emisja wymuszona, emisja stymulowana** - zjawisko emitowania promieniowania elektromagnetycznego przez atomy lub cząsteczki, które pod wpływem oddziaływania z padającym na nią promieniowaniem elektromagnetycznym o odpowiedniej częstotliwości przechodzą ze stanu energetycznie wyższego do stanu niższego. Ważną cechą emitowanego promieniowania jest spójność, odróżniającego je od promieniowania powstałego w wyniku emisji spontanicznej

**Kwanty świetlne** – porcje energii w trakcie aktów emisji lub absorpcji promieniowania optycznego, opisane wzorem:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

gdzie  $h$  – stała Plancka  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

$\nu$  – częstość fali

$c$  – prędkość światła

$\lambda$  – długość fali

**Laser** - (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) jest generatorem promieniowania elektromagnetycznego, charakteryzującego się monochromatycznością i kierunkowością, dużą gęstością mocy spektralnej oraz wysokim stopniem spójności czasowej i przestrzennej.

**Neonówka** – lampa wyładowcza zawierająca neon

**Promieniowanie optyczne** – promieniowanie elektromagnetyczne obejmujące pasmo podczerwieni, widzialne, ultrafioletu.

**Półprzewodniki** – najczęściej są to ciała stałe o budowie krystalicznej, przewodność ich silnie zależy od temperatury i od oświetlenia, własności zmieniają się





z zawartością zanieczyszczeń, lub domieszek. Własności półprzewodników wyjaśniane są za pomocą modelu pasmowego energii elektronów. Odpowiedzialne za przewodzenie prądu są dwa pasma – przewodnictwa i walencyjne. Istnieją dwa rodzaje nośników prądu: elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury (brak elektronu) w paśmie walencyjnym. Stopień zapełnienia pasm zależy od temperatury. Między tymi pasmami jest energetyczna przerwa wzbroniona, aby ją pokonać elektron musi otrzymać porcję energii. Przy powrocie z powrotem do pasma walencyjnego elektron oddaje energię, dla pewnej grupy półprzewodników jest to energia promienista. Czyste półprzewodniki mają taką samą ilość elektronów i dziur, domieszkowanie pozwala otrzymać nadmiarowe elektrony lub dziury. Mówimy wtedy o obszarach o przewodności elektronowej lub dziurowej. Jeżeli w pewnym kryształcie wytworzone zostaną obszary o różnym typie przewodności, to na granicy powstanie warstwa zubożona w nośniki. Kryształ taki wykazuje własności prostujące (złącze p-n) i staje się diodą półprzewodnikową.

**Siatka dyfrakcyjna** – przyrząd optyczny używany w spektrometrii do otrzymywania widm optycznych lub pomiaru długości fali, działający na zasadzie dyfrakcji i interferencji. Najprostszą siatką dyfrakcyjną jest płytka z równoległymi rysami (nacięciami). Odległość rys od siebie nazywana jest stałą siatki. Wyraźny obraz dyfrakcyjny otrzymuje się wówczas, gdy stała siatki jest porównywalna z długością fali.

**Spektrometr promieniowania optycznego** - urządzenie pozwalające na badanie widma optycznego, w spektrometrze wykorzystuje się rozczepienie światła przez pryzmat, lub ugięcie przez siatkę dyfrakcyjną

**Światłowód** – element służący do prowadzenia promieni świetlnych. Najpopularniejszy, stosowany w telekomunikacji, jest światłowód cylindryczny, prowadzący promienie w wyniku kolejnych odbić wewnątrz cylindrycznego rdzenia. Istnieją też inne konstrukcje, na przykład w postaci pasków – światłowody paskowe.

**Widmo promieniowania optycznego** – przestrzenne rozdzielanie światła niemonochromatycznego na wiązki monochromatyczne lub obraz. We współczesnych spektrometrach widmo może być również rejestrowane w postaci zależności natężenia światła od długości fali.

### Opis ujęcia holistycznego

Tradycyjne źródła światła przyczyniły się do rozwoju aktywności człowieka we wszystkich dziedzinach. Przedstawione jest to w *Opisie wykładu*. Natomiast współczesne źródła – laser i diody półprzewodnikowe stosowane są we wszystkich dziedzinach działalności człowieka związanej z eksperymentem naukowym, techniką, bądź każdym innym praktycznym zakresem działalności człowieka. Wystarczy zauważyć, że półprzewodnikowe diody elektroluminescencyjne wchodziły w skład każdego komputera, a lasery – prawie każdego oraz stosowane są w drukarkach.

## Przykłady zastosowań

Diody LED	Lasery półprzewodnikowe
1) Sprzęt służący do oświetlenia taki jak latarki, lampy itp. 2) Wskaźniki każdego zasilania urządzeń takich jak odbiornik radiowy czy telewizyjny 3) Współczesne monitory ekranowe	4) Wskaźniki laserowe - korzystne stosowanie lasera ze względu na małą rozbieżność wiązki 5) Drukarki laserowe 6) Komputery – zapis na płytach (trwałość zapisu, odporność na zakłócenia elektromagnetyczne)

Zalety współczesnych diod LED i laserów półprzewodnikowych: trwałość, niski pobór mocy, odporność na zakłócenia.



## FIZYKA ARYTMII CZYLI JAK FIZYCY WSPÓŁPRACUJĄ Z KARDIOLOGAMI, KTÓRA GODZINA JEST NA BIEGUNIE I JAK UCZESAĆ JEŻA?

*dr inż. Teodor Buchner*

Wykład pokazuje uniwersalność fizycznego pojęcia **faza**. W ramach wprowadzenia zadane jest pytanie o sposoby pomiaru czasu, który jest wielkością narastającą liniowo. Odpowiedź jest taka że czas można mierzyć łatwo za pomocą cykli – zjawisk cyklicznie powtarzających się takich jak pory dnia czy pory roku. W ten sposób zmianę czasu mierzymy przez zmianę kąta i faza pojawia się tu naturalnie jako „czas mierzony w stopniach”. Tu wprowadzone są podstawy trygonometrii, niezbędne do zrozumienia dalszego ciągu wykładu.

Kolejny punkt programu ma za zadanie pokazać na elementarnym przykładzie zupełnie nieelementarny wynik z dziedziny analizy fazy: w prostym zadaniu o rybaku który płynie po rzece analizujemy w jakim kierunku chciał płynąć rybak ( i w tę stronę wiosłuje) a w jakim kierunku płynie. Rozwiązanie, uzyskane przy pomocy elementarnego rozkładania i sumowania składowych kartezyjskich prędkości, można przedstawić jako nową fazę w funkcji starej fazy. Otóż funkcja ta przy pewnej wartości parametru kontrolnego jakim jest stosunek prędkości rybaka i nurtu rzeki wykazuje nagłą zmianę zachowania – tzw. bifurkację – która z grubsza polega na tym że poniżej wartości krytycznej parametru rybak płynie gdzie chce a powyżej – płynie gdzie chce rzeka. Matematycznie jest to ciekawe ponieważ dzieje się to w funkcji ciągłego parametru – jednej liczby rzeczywistej zmieniającej się od zera do nieskończoności. Pokazany jest obliczony numerycznie wykres tej funkcji, na którym widzimy na poziomych osiach: argument funkcji oraz wartość parametru, zaś na pionowej osi wartość funkcji. Otóż przy pewnej wartości parametru na wykresie funkcji pojawia się nieciągłość – skok. Powoduje on tyle że w  $\varepsilon$ -otoczeniu pewnej starej fazy znajdują się wszystkie możliwe wartości nowej fazy, co oznacza że kierunek który przybierze rybak jest w zasadzie nieokreślony. Jest to pierwsze zetknięcie z tzw. **osobliwością fazy**: punktem geometrycznym w otoczeniu którego faza może przybierać wszystkie możliwe wartości.

Następnym przykładem osobliwości fazy jest czas lokalny: na biegunie łączą się wszystkie strefy czasowe więc są tam jednocześnie wszystkie możliwe godziny.

Kolejnym przykładem osobliwości fazy jest twierdzenie o czesaniu jeża, opisane dokładniej w słowniczku pojęć pod hasłem *pole wektorowe*: mamy na głowie co najmniej jeden włos którego nie da się uczesać na bok bo nie wiadomo na który bok należałoby go uczesać.



Ostatnim i najważniejszym przykładem, podsumowującym w zasadzie cały wykład jest pobudzenie elektryczne mięśnia sercowego, wyjaśnione poniżej w słowniczku. Arytmia jest związana z pojawieniem się fali spiralnej (por. hasło Arytmia w słowniczku), której czubek stanowi osobliwość fazy. Jedną z technik terapeutycznych stosowanych w kardiologii jest ablacja, która polega na wypaleniu fragmentu tkanki, którego obecność jest przyczyną arytmii. Wkład fizyków w kardiologię polega na tym, że pomagamy za pomocą rozmaitych metod w lokalizowaniu wierzchołka fali spiralnej lub innych ognisk arytmii, co pozwala na skrócenie procedury ablacji i zwiększenie prawdopodobieństwa pomyślnego rezultatu zabiegu.

Ambicją wykładu jest pokazanie jak za pomocą uniwersalnych pojęć fizycznych takich jak pojęcie fazy można opisywać szeroką klasę zagadnień z różnych dziedzin, co opisane jest poniżej, w rozdziale „Opis ujęcia holistycznego, Powiązania z innymi dziedzinami nauki”. Pokazujemy także w jaki sposób fizycy współpracują z kardiologami.

## Słownik kluczowych pojęć

### Bifurkacja

Bifurkacja to jakościowa zmiana zachowania układu dynamicznego. Przykładem bifurkacji jest na przykład zjawisko flutter – występujące po przekroczeniu prędkości krytycznej drgania skrzydeł samolotu, które zanim zostało zrozumiane, bywało przyczyną wypadków lotniczych. Innym przykładem może być globalna zmiana klimatu: np. postulowana przez specjalistów możliwość odwrócenia kierunku Gólsztromu.

### Faza

Pojęcie fazy wprowadzone jest na gruncie fizyki i matematyki, zaś używane jest w wielu naukach, w szczególności w elektronice. Faza jest to taka własność opisująca zmienny w czasie stan układu, która zmienia się cyklicznie (powtarzalnie), choć niekoniecznie okresowo. Przykładem fazy jest na przykład kąt w ruchu po okręgu albo kąt jaki tworzy huśtawka z kierunkiem pionowym. Matematycznie faza ma formę pewnej funkcji czasu  $\varphi(t)$ . Jeśli rozpatrujemy pewien ośrodek, taki jak na przykład powierzchnia mięśnia sercowego albo powierzchnia Ziemi, faza może być także funkcją zmiennych przestrzennych opisujących ośrodek (zmiennie kartezjańskie  $(x, y)$  lub jak na Ziemi współrzędne geograficzne). Dla każdego punktu ośrodka można w danym momencie określić jego fazę, więc formalnie jest to funkcja zmiennych przestrzennych i czasu  $\varphi(x, y, t)$ .

Pojęcie fazy ma kilka znaczeń: jest także używane w fizyce w innym znaczeniu, jako rozszerzenie pojęcia „stan skupienia”. Przemiany stanu skupienia oraz inne zmiany własności badanego ośrodka zachodzące przy pewnych wartościach np. temperatury i ciśnienia określa się w fizyce jako przemiany fazowe. To znaczenie nie



ma nic wspólnego z fazą w znaczeniu rozpatrywanym w niniejszym wykładzie. Pojęcie fazy pojawia się także w teorii oscylatora harmonicznego, do opisu warunku początkowego funkcji harmoniczej. W dowolnej chwili czasu możemy określić fazę takiego oscylatora – to znaczenie tożsame z rozpatrywanym tutaj.

Faza podobnie jak kąt ma charakter okresowy: faza 0 równa jest fazie  $2\pi$ . Możemy używać fazy zredukowanej do przedziału  $[0, 2\pi]$  albo fazy która narasta do nieskończoności.

### Osobliwość fazy

Niekiedy w badanym układzie występuje punkt lub punkty, w których nie da się określić fazy. Takie punkty określamy jako osobliwości fazy. Przykładem osobliwości fazy są bieguny geograficzne Ziemi: na biegunach zbiegają się strefy czasowe i nie da się określić czasu lokalnego. W  $\varepsilon$ -otoczeniu **osobliwości fazy** faza może przybierać wszystkie możliwe wartości.

### Pole skalarne

Pole skalarne występuje gdy w każdym z punktów przestrzeni można zdefiniować wielkość skalarną. Przykładem pola skalarne jest pole temperatur. Jeżeli popatrzymy na południki Ziemi znad bieguna północnego zobaczymy je w postaci koncentrycznie zbiegających się promieni. Jeśli popatrzymy na granice stref czasowych zobaczymy także promienie; pomiędzy dwoma sąsiednimi promieniami jest ta sama wartość czasu lokalnego – fazy. Czas lokalny na powierzchni Ziemi opisany jest polem skalarnym, wartości tego pola zmieniają się skokowo na granicy stref czasowych. Faza względem czasu słonecznego zmienia się w sposób ciągle wszędzie z wyjątkiem linii zmiany daty.

### Pole wektorowe

Pole wektorowe występuje gdy w każdym z punktów przestrzeni można określić wektor mający kierunek zwrot i wartość. Polem wektorowym jest na przykład pole prędkości wody w rzece: w każdym punkcie cząsteczki wody mają jakiś wektor prędkości. Jeżeli popatrzymy na południki Ziemi znad bieguna północnego zobaczymy je w postaci koncentrycznie zbiegających się promieni. Taki sam obraz geometryczny mają linie sił źródłowego pola wektorowego – na przykład pola elektrycznego. Jeśli źródłem pola elektrycznego jest ładunek punktowy leżący w środku układu współrzędnych, w punkcie tym występuje także osobliwość pola wektorowego ponieważ w punkcie 0 zbiegają się wszystkie linie sił pola elektrycznego. Ze względu na potencjał występuje tam również osobliwość algebraiczna: potencjał w punkcie 0 jest nieskończony. Jeśli popatrzymy z góry na powierzchnię głowy zobaczymy włosy rosnące na boki. Z każdym włosem można związać kierunek i zwrot jaki tworzy z powierzchnią głowy (łatwiej będzie jeśli rozpatrzemy rzut tego kierunku na powierzchnię głowy, wtedy będzie to problem w istocie dwuwymiarowy ponieważ wektory leżą na powierzchni). Jak widać na czubku głowy tak zdefiniowane pole wektorowe ma również osobliwość. Tego





dotyczy wzmiankowane na wykładzie twierdzenie o czesaniu jeża, które nie jest li i jedynie dowcipem matematycznym, ale ilustracją twierdzenia o punkcie stałym, opisanego na przykład w znakomitej książce „Kalejdoskop matematyczny” Steinhausa [5], w podręcznikach topologii oraz w internecie [3,4,6].

### **Pobudzenie elektryczne mięśnia sercowego**

Aby mięsień sercowy kurczył się jest on pobudzany elektrycznie ze specjalnej struktury, znajdującej się w ścianie prawego przedsionka. Struktura ta to tzw. węzeł zatokowy, który jest samowzbudny: samorzutnie rośnie w nim potencjał czynnościowy (napięcie pomiędzy wnętrzem i zewnątrz komórki, wynikające z różnicy logarytmów stężeń jonów na mocy reguły Nernsta). Jeśli potencjał czynnościowy przekroczy krytyczną wartość (poziom otwarcia kanałów sodowych) komórki otaczające węzeł (które są z nim sprzężone elektrycznie – tzn. możliwy jest przepływ jonów z jednej komórki do drugiej) wchodzi w stan aktywny. Fala aktywności rozchodzi się dalej pomiędzy komórkami powodując ich skurcz. W warunkach fizjologicznych (zdrowych) kolejne fale aktywności (fronty falowe tych fal) mają kształt okręgu (czy raczej elipsy ze względu na różne prędkości przewodzenia wzdłuż i w poprzek włókien mięśniowych), które rozchodzą się po nieregularnej powierzchni przedsionka (grubość mięśnia to 3-5 mm więc efekty przestrzenne można pominąć). Można zdefiniować fazę w ten sposób że tam gdzie występuje maksimum potencjału czynnościowego, faza jest równa zero i narasta do  $2\pi$ , którą to wartość osiąga przy następnym maksimum potencjału czynnościowego.

### **Okres refrakcji**

Czas po przejściu potencjału czynnościowego przez tkankę mięśnia sercowego przez którą tkanka jest w stanie nieprzewodzącym.

### **Arytmia**

Pobudzenie elektryczne mięśnia sercowego, które nie pochodzi z fizjologicznego rozrusznika serca: węzła zatokowego. Jedną z form arytmii jest tzw. częstoskurcz, który inicjuje się na przykład w taki sposób, że front falowy zostaje przerwany na przeszkodzie nieprzewodzącej, takiej jak blizna pozawałowa lub ujście żyły do przedsionka, a następnie jedna połowa frontu falowego propaguje dużo wolniej niż druga i trafia na tkankę po zakończeniu okresu refrakcji. W wyniku tego powstaje fala spiralna. Jej czubek stanowi osobliwość fazy.

### **Opis ujęcia holistycznego. Powiązania z innymi dziedzinami nauki**

Wykład poświęcony jest zrozumieniu pojęcia fazy, które używane jest do opisu wszelkich zjawisk cyklicznych w przyrodzie. Pojęcie fazy używa się w naukach przyrodniczych i w technice, a szczególnie w geografii, biologii (istnieje wydzielony kierunek badań: chronobiologia), chemii, fizyce, socjologii, ekonofizyce i ekonomii, elektronice i elektrotechnice. W chemii faza występuje w reakcjach cyklicznych takich jak np. reakcja Biełousowa Żabotyńskiego, W biologii używa się go do opisu





wszelkich cykli (na przykład cykl dobowy) oraz wszelkich zjawisk oscylacyjnych w organizmach żywych, takich jak na przykład fale potencjału czynnościowego przechodzące przez tkankę mięśnia sercowego. W biologii za pomocą fazy opisuje się także zjawiska kolektywne, na przykład obserwowaną na rzece Mekong synchronizację błyskania świetlików. W socjologii opisuje się synchronizację oklasków. Wykład pokazuje uniwersalną rolę fizyki, która dostarcza wielu naukom uniwersalnego języka opisu zjawisk. Używanie tego uniwersalnego języka daje efekt synergii: w fizyce teoretycznej często zdarza się że w celu rozwiązania konkretnego zagadnienia korzysta się z wyników z całkiem innych dziedzin. Gdyby każda z dziedzin miała swój język byłoby to niemożliwe. W ten sposób pokazana jest integralna rola fizyki w metodologii nauk przyrodniczych.



Rys. 1

*Reakcja Bietousowa-Żabotyńskiego. Kolor roztworu zależy od stężenia reagentów w tym punkcie. Kolor biały określa położenie frontu falowego (powierzchni stałej fazy) Żółty krzyżyk pokazuje jak fala o większej częstotliwości przestrzennej (jej kolejne maksima są bliżej siebie) „zdobywa teren” kosztem fali ze źródła o niższej częstotliwości: jak widać punkt spotkania fal przesuwa się względem linii łączącej oba źródła.[8]*

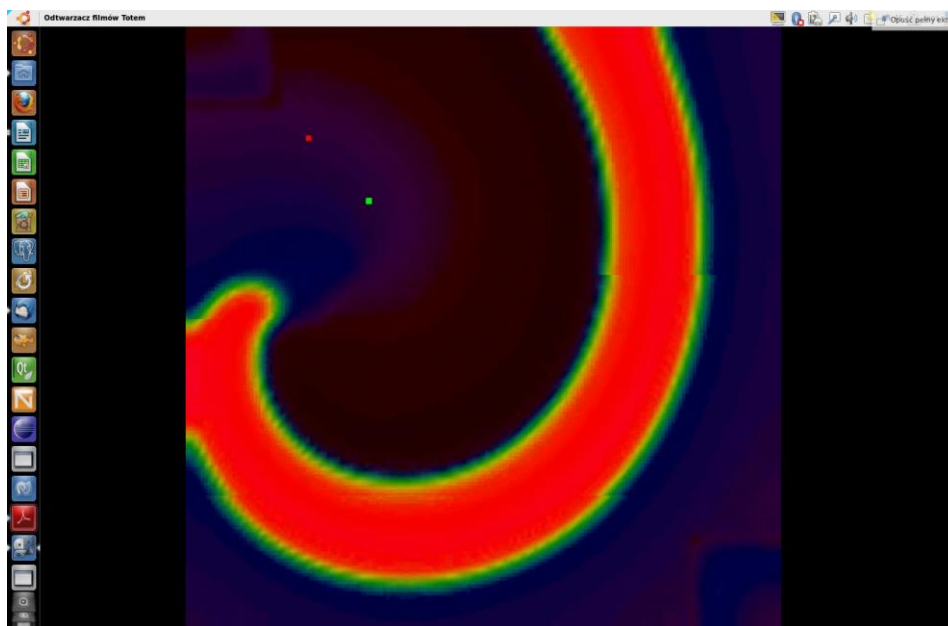
### Przykłady zastosowań, faza w życiu codziennym

W geografii czas słoneczny ma sens fazy. Przyptywy i odpływy morza opisuje się przy pomocy fazy fali pływowej: pływy oceaniczne mają kształt fali spiralnej, która krąży wokół punktu stanowiącego osobliwość fazy [7]. Fale spiralne pojawiają się np. na gnijącej gruszcze czy w mięśni sercowym, gdzie stanowią formę arytmii [10].



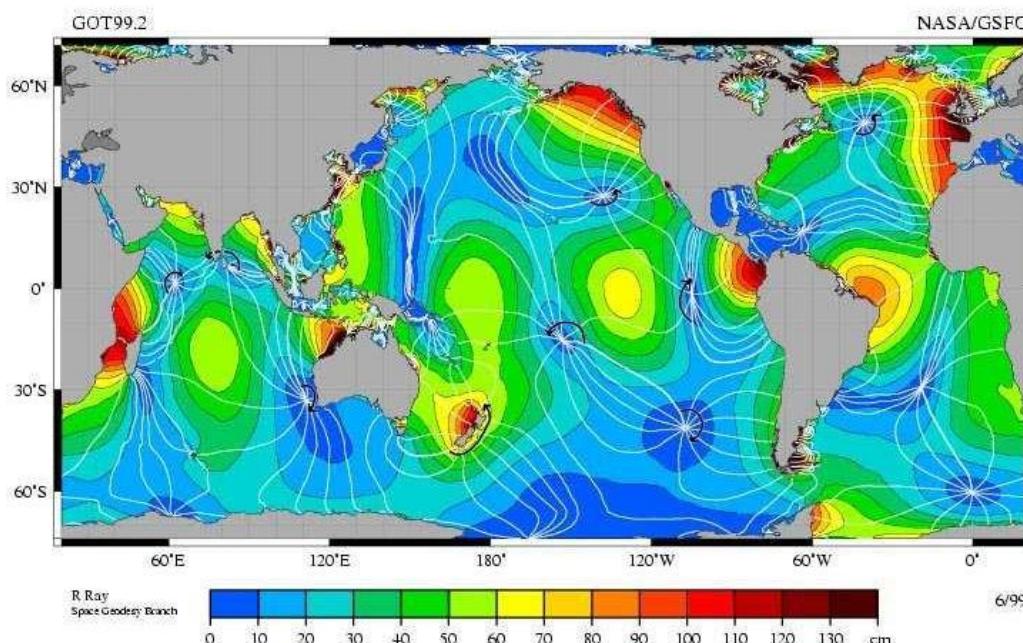
Rys. 2

*Kolonie pleśni na gruszcze układają się w falę. Fot: T. Buchner, wszelkie prawa zastrzeżone.*



Rys. 3

Fala spiralna w modelu matematycznym mięśnia przedsionka. Kolor czerwony oznacza wysoką wartość potencjału czynnościowego. W tym miejscu następuje skurcz mięśnia. Tak wygląda fala przedsionka podczas arytmii zwanej trzepotaniem przedsionków (dzięki uprzejmości Piotra Podziemskiego, doktoranta na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej). Porównaj także [11].



Rys.4

Osobliwości fazy fali pływowej wg [7]. Białe linie to tzw. linie pływowe: łączą ze sobą punkty, w których znajduje się maksimum fali przyływu w konkretnym czasie. Jak widać białe linie zbiegają się w kilku punktach: wokół każdego z tych punktów kręci się fala pływowa. Taki punkt stanowi osobliwość fazy.

Fala skurczu mięśniówki gładkiej macicy podczas porodu jest falą spiralną. W fizjologii człowieka fazy używa się do wszelkich zdarzeń cyklicznych: rytm serca, rytm oddechowy, cykl dobowy, cykl miesięczny, także perystaltyka - fale skurczu jelit, które umożliwiają trawienie, można opisywać za pomocą fazy. Przy pomocy analizy fazy można wyciągać wnioski odnośnie technik obrony przed zjawiskiem „jet lag”, czyli problemami z adaptacją do czasu lokalnego przy lotach na duże odległości na zachód a zwłaszcza na wschód. Synchronizacja błyskania świetlików [9] również jest opisywana za pomocą pojęcia fazy. Sprzężenia wszelkich rytmów, na przykład rytmu serca i oddechu można także opisywać za pomocą dynamiki dwóch faz. Obszerny opis pojęcia fazy oraz różnych układów biologicznych zawiera monografia [1] pozycja nie posiadająca niestety polskiego wydania, czy choćby polskiego odpowiednika. Niektóre z zagadnień opisywane są w książce [2]

### Literatura

- [1] A.T. Winfree, Geometry of biological time, Springer 2000.
- [2] B. Cymborowski, Żywe zegary, PWRiL 1987.
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Brouwer\\_fixed\\_point\\_theorem](http://en.wikipedia.org/wiki/Brouwer_fixed_point_theorem),
- [4] [http://en.wikipedia.org/wiki/Hairy\\_ball\\_theorem](http://en.wikipedia.org/wiki/Hairy_ball_theorem)
- [5] H. Steinhaus, Kalejdoskop matematyczny, WSiP 1989.
- [6] <http://matematyka.org/viewtopic.php?f=5&t=1941&p=11843>
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Amphidromic\\_point](http://en.wikipedia.org/wiki/Amphidromic_point)
- [8] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bzr\\_raum.jpg?uselang=pl](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bzr_raum.jpg?uselang=pl)
- [9] [http://www.youtube.com/watch?v=bfpl4\\_8yZlk](http://www.youtube.com/watch?v=bfpl4_8yZlk)
- [10] <http://ep.physoc.org/content/94/5/553.full>
- [11] [http://www.scholarpedia.org/article/Models\\_of\\_cardiac\\_cell](http://www.scholarpedia.org/article/Models_of_cardiac_cell)





## OD KWARKÓW DO GROMAD GALAKTYK – BUDOWA I DZIEJE WSZECHŚWIATA

*dr Krystyna Wosińska*

Kosmologia i fizyka cząstek elementarnych to powiązane ze sobą, pasjonujące dziedziny wiedzy, które dają okazję do zadawania fundamentalnych pytań: jakie jest pochodzenie Wszechświata, czy to, co mnie otacza, to kosmiczny przypadek czy Czyjś plan? Teoria Wielkiego Wybuchu wzbudza wielkie emocje i dyskusje światopoglądowe. Jedni uważają, że Wielki Wybuch to dowód na stworzenie świata opisane w Księdze Rodzaju. Taki pogląd wydaje się potwierdzać fakt, że najmniejsza zmiana wartości stałych fizycznych, takich jak stała grawitacji, prędkość światła czy przenikalność elektryczna próżni uniemożliwiłaby istnienie atomów, a więc świata, jaki obserwujemy. Takie idealne wykalibrowanie stałych fizycznych może wydawać się celowym. Jednak wielu fizyków szuka wyjaśnienia bez odwoływania się do Stwórcy. Bardzo ciekawa jest hipoteza Lee Smolina, który założył, że nasz Wszechświat jest jednym z wielu. Wielkie Wybuchy zachodzą podczas powstawania czarnych dziur i tworzą nowe wszechświaty o rozłącznej czasoprzestrzeni. Prawa fizyczne w nowopowstałych wszechświatach mogą być różne i spośród wielu wszechświatów, w których nie może powstać życie, są i takie, jak nasz Wszechświat, w którym życie jest możliwe. Jednak dyskusje o powiązaniu nauki z wiarą są bezcelowe, ponieważ żadne odkrycie naukowe nie udowodni, ani nie zaprzeczy istnieniu Boga. Jeśli okazałoby się, że Smolin ma rację, to dla osoby wierzącej Bóg będzie Panem Wieloświata. Po prostu nauka zajmuje się wyłącznie światem materialnym, a Bóg nie należy do tego świata. Kilka lat temu przetoczyły się w Polsce dyskusje, czy teoria ewolucji przeczy religii. Niektórzy nauczyciele na wszelki wypadek zdejmowali ze ścian plansze o ewolucji. Jednak autorzy takich wątpliwości dowiedli jedynie swojej ignorancji zarówno w dziedzinie nauki jak i teologii.

W wykładzie powołałam się na słynny wzór Einsteina  $E = mc^2$ , który wiąże masę z energią. W mikroświecie wszystko jest małe. Posługujemy się też mniejszą jednostką energii – elektronowoltami ( $1\text{eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$ ). W badaniach cząstek występują wielokrotności elektronowolta, tworzone w tradycyjny sposób, tzn: keV, MeV, GeV, TeV. Natomiast, jeżeli przekształcimy cytowany wyżej, wzór Einsteina, to możemy uzyskać wyrażenie wyrażające masę przez energię  $c^2$  cząstki:

$$m = \frac{E}{c^2}$$

W trakcie wykładu posługiwałam się właśnie taką jednostką masy.



## 1. Opis wykładu

### Model standardowy

Model standardowy jest teorią opisującą budowę materii. Cząstki elementarne to 6 kwarków i 6 leptonów tworzących 3 rodziny różniące się zapachem. Do pierwszej należą kwarki u i d (górny i dolny) oraz leptony: elektron i neutrino elektronowe. Rodzina druga to kwark powabny c i dziwny s oraz leptony mion i neutrino mionowe. Do rodziny trzeciej należą kwark prawdziwy (zwany też wierzchnim) t, piękny (inaczej spodni) b i leptony taon i neutrino taonowe. Każdej cząstce odpowiada antycząstka o jednakowej masie i spinie a przeciwnym ładunku i pozostałych liczbach kwantowych. Masy, ładunki i czasy życia  $\tau$  cząstek elementarnych przedstawione są w poniższej tabeli [PPb 2002]:

aromat (flavour)	masa [MeV]	ładunek	lepton	masa [MeV]	ładunek
u – up górny	1.5 ÷ 4.5	+2/3	e – elektron $\tau = \infty$	0.511	-1
d – down dolny	5.0 ÷ 8.5	-1/3	$\nu$ – neutrino elektronowe	$< 3.0 \cdot 10^{-6}$	0
c – charm powabny	1.0 ÷ 1.4 · 10 <sup>3</sup>	+2/3	$\mu$ – mion $\tau = 2.20 \cdot 10^{-6}$ s	105.7	-1
s – strange dziwny	80 ÷ 155	-1/3	$\nu_{\mu}$ – neutrino mionowe	< 0.19	0
t – top wierzchni	174 · 10 <sup>3</sup>	+2/3	$\tau$ – taon $\tau = 2.91 \cdot 10^{-13}$ s	1777.0	-1
b – bottom spodni	4.0 ÷ 4.5 · 10 <sup>3</sup>	-1/3	$\nu_{\tau}$ – neutrino taonowe	< 18.2	0

Masy cząstek z pierwszej rodziny są najmniejsze i tylko te cząstki są trwałe. Ładunki kwarków wynoszą 2/3 i -1/3 ładunku elementarnego e. Obserwujemy jednak tylko cząstki o ładunkach będących wielokrotnością e z powodu „uwięzienia” kwarków. Z kwarków zbudowane są hadrony: 3 kwarki tworzą barion, kwark i antykwark – mezon.

### Oddziaływania

Znane są 4 oddziaływania: **silne, słabe, elektromagnetyczne i grawitacyjne**. Oddziaływania przenoszone są przez cząstki wirtualne. Zgodnie z zasadą nieoznaczoności  $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ , pojawienie się w próżni cząstki o masie  $m = E/c^2$  na dostatecznie krótki czas  $t$  taki, aby iloczyn  $E \cdot t$  spełniał zasadę nieoznaczoności, nie narusza zasady zachowania energii. Próżnię wypełniają więc cząstki wirtualne, których nie możemy jednak obserwować bezpośrednio.

- Oddziaływanie silne odpowiedzialne jest za wiązanie kwarków w barionach, nośnikami są gluony. Zasięg wynosi  $10^{-15}$  m, jest to odległość typowa dla kwarków w nukleonie. Oddziaływanie silne zwiększa się wraz z odległością. Ta własność jest przyczyną uwięzienia kwarków w hadronach. Podczas próby rozerwania hadronu (np. podczas wysokoenergetycznych zderzeń cząstek) zwiększanie odległości między kwarkami wymaga dostarczania coraz większej energii, aż dochodzi do sytuacji, gdy utworzenie nowej pary cząstka-antycząstka jest korzystniejsze energetycznie niż dalsze zwiększanie odległości między kwarkami. Zwiększanie energii zderzeń prowadzi do zwiększenia krotności produkowanych cząstek.
- Oddziaływanie słabe jest odpowiedzialne za rozpad ciężkich kwarków i leptonów na lżejsze kwarki i leptony (zmiana zapachu). Przykładem oddziaływania słabego jest rozpad  $\beta$ . Cząstki przenoszące oddziaływanie słabe to bozony:  $W^+$ ,  $W^-$  i  $Z^0$ . Cząstki te mają duże masy rzędu 80 GeV (masa protonu to ok. 1 GeV).
- Oddziaływanie elektromagnetyczne działa na ładunki. Cząstką przenoszącą oddziaływanie jest foton, zasięg - nieskończony. Odpowiada za wiązanie chemiczne, a także za większość sił z jakimi mamy do czynienia w życiu codziennym (tarcie, lepkość, siły sprężystości itp.).
- Oddziaływanie grawitacyjne działa na każde ciało i jest odpowiedzialne za istnienie gwiazd, planet, galaktyk. Zasięg nieskończony.
- Witrynę „Przygoda z cząstkami” stworzoną przez naukowców pracujących w CERN-ie (<http://www.ifj.edu.pl/przygoda/>) i przetłumaczoną przez polskich fizyków na język polski warto polecić uczniom zainteresowanym tematyką badań cząstek elementarnych.

### Gwiazdy, galaktyki

Źródłem energii gwiazd jest nukleosynteza zachodząca w jądrze gwiazdy. Szybkość ewolucji gwiazdy zależy od jej masy – gwiazdy o większej masie ewoluują szybciej. Gwiazdy o masach mniejszych niż 0,08 masy Słońca (brązowe karły) nie są w stanie zapoczątkować przemiany wodoru w hel. Gwiazdy o masach mniejszych niż 0,8 masy Słońca nie są w stanie zapoczątkować przemiany helu w węgiel.

Gwiazdy o masach (0,8 – 3) masy Słońca nie są w stanie zapalić węgla. Gdy jądro gwiazdy typu Słońca wypełniają węgiel i tlen, nukleosynteza ustaje i niezrównoważone siły grawitacji powodują zapadnięcie się jądra i utworzenie białego karła. Zewnętrzne warstwy gwiazdy są odrzucone i tworzą mgławice planetarne. Biały karzeł to gwiazda o rozmiarach podobnych do rozmiaru Ziemi i gęstości rzędu  $10^6$  g/cm<sup>3</sup>. Siła grawitacji jest zrównoważona przez kwantowo-mechaniczne ciśnienie zdegenerowanego gazu elektronów, które zajmują wszystkie dostępne stany kwantowe.





Gwiazdy o masach większych niż 3 masy Słońca mogą zapoczątkować spalanie węgla i tworzą się kolejne pierwiastki, aż do żelaza, którego jądro ma maksymalną energię wiązania na nukleon. Po ustaniu reakcji termojądrowej żelazne jądro o masie zbliżonej do masy Słońca i promieniu podobnym do promienia Ziemi w ciągu ułamka sekundy kurczy się do około 10 km, tworząc gwiazdę neutronową. W gwiazdzie neutronowej siła grawitacji jest zrównoważona przez kwantowo-mechaniczne ciśnienie zdegenerowanego gazu neutronów. Podczas gwałtownego kurczenia się jądra gwiazdy, zewnętrzne warstwy zapadają się i z prędkością około 1/3 prędkości światła odbijają się od jądra. Przeciwbieżne strumienie materii zderzają się. Wytworzona fala uderzeniowa przechodzi przez materię wytwarzając pierwiastki cięższe od żelaza. Jest to wybuch supernowej, który wyzwala energię porównywalną z energią emitowaną przez całą galaktykę. Gwiazdy o największych masach po wypaleniu się zapadają się, tworząc czarną dziurę.

**Galaktyki** to skupiska miliardów gwiazd o masach rzędu  $10^{10} - 10^{12}$  mas Słońca. Typowe odległości między sąsiednimi gwiazdami w galaktykach są dziesiątki milionów razy większe niż ich średnice. Niezwykle rzadkie są spotkania gwiazd tak bliskie, aby wskutek grawitacyjnego przyciągania znacząco zmieniły swoją orbitę. Ruch gwiazd w galaktykach jest określony przez wypadkowe pole grawitacyjne wytworzone przez wszystkie gwiazdy (przez całkowitą masę układu). Gwiazdy w galaktyce tworzą tzw. gaz bezzderzeniowy.

Galaktyki dzielą się na spiralne i eliptyczne.

Galaktyki eliptyczne są pozbawione wewnętrznej struktury, zbudowane wyłącznie z gwiazd starych prawie nie zawierają gazu i pyłu. Orbits gwiazd w galaktykach eliptycznych są zorientowane w przestrzeni chaotycznie. Rozkład prędkości gwiazd jest izotropowy.

Galaktyka spiralna zbudowana jest z jądra i ramion spiralnych, których wygięcie wskazuje na ruch obrotowy. Układ ramion tworzy dysk galaktyczny. Przykładem galaktyki spiralnej jest Droga Mleczna – galaktyka, do której należy nasz układ słoneczny. Ramiona galaktyk spiralnych zawierają sporo gazów i pyłów i często zachodzą tam procesy gwiazdotwórcze.

### **Gromady galaktyk, wielkoskalowe struktury Wszechświata**

Galaktyki tworzą gromady galaktyk. Nasza galaktyka Droga Mleczna należy do niewielkiej grupy galaktyk zwanej Grupą Lokalną. Dwie największe galaktyki Grupy Lokalnej to galaktyki spiralne o podobnej wielkości: Droga Mleczna i Wielka Mgławica w Adromedzie odległa o 770 kpc. (1 Mpc to typowa odległość między galaktykami równa ok.  $3 \cdot 10^{22}$  m).

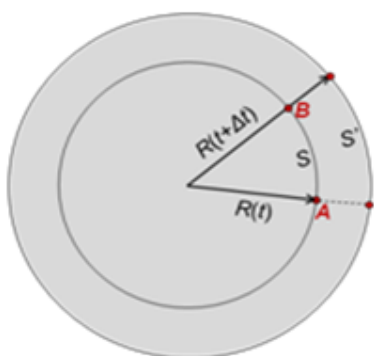
W jeszcze większych skalach rzędu 100 Mpc gromady galaktyk układają się w struktury – łańcuchy i ściany galaktyk. Między nimi są pustki o rozmiarach dochodzących do 50 Mpc. Projekt Sloan Digital Sky Survey ma na celu stworzenia trójwymiarowej mapy Wszechświata w największej skali z wykorzystaniem fotografii



wykonanych dwupółmetrowym teleskopem w obserwatorium Apache Point (stan Nowy Meksyk). Do pomocy przy klasyfikacji galaktyk zaproszeni są internauci (witryna <http://zoo1.galaxyzoo.org/pl/>). Projekt ten jest godny polecenia uczniom nawet szkoły podstawowej.

### Ucieczka galaktyk – prawo Hubble’a

Radialne prędkości galaktyk można zmierzyć, korzystając z prawa Dopplera. Większość galaktyk wykazuje w emitowanym promieniowaniu przesunięcie ku czerwieni tym większe, im dalej znajduje się galaktyka. Ten fakt odkrył Edwin Hubble i w 1929 roku sformułował prawo Hubble’a: galaktyki oddalają się od nas z prędkościami wprost proporcjonalnymi do odległości  $v = H \cdot r$ . Stała proporcjonalności (stała Hubble) wynosi  $H = 71$  (km/s)/Mpc (z dokładnością 5%). Ucieczka galaktyk jest przejawem rozszerzania się przestrzeni Wszechświata. Podobnie punkty leżące na powierzchni rozszerzającej się kuli oddalają się od siebie z prędkościami wprost proporcjonalnymi do odległości między nimi.



*Punkty A i B na rozszerzającej się sferze w chwili t są odległe o S, w chwili t+Δt odległe o S'. Z zależności*

$$\frac{S}{R(t)} = \frac{S'}{R(t + \Delta t)}$$

*otrzymujemy:*

$$S' = \frac{S \cdot R(t + \Delta t)}{R(t)}$$

*Odległość między nimi wzrosła o:*

$$S' - S = \frac{S \cdot [R(t + \Delta t) - R(t)]}{R(t)}$$

*Prędkość względna wynosi:*

$$v_{AB} = \frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{S \cdot [R(t + \Delta t) - R(t)]}{R(t) \cdot \Delta t}$$

*W granicy  $\Delta t \rightarrow 0$ :*

$$v_{AB} = \frac{S \cdot \dot{R}}{R} \Rightarrow \frac{v_{AB}}{S} = \frac{\dot{R}}{R} = H$$

### Wielki Wybuch

Z faktu rozszerzanie się Wszechświata wynika, że w przeszłości musiał on być mniejszy. Cofając się w czasie dochodzimy do momentu, gdy rozmiary Wszechświata dążą do zera, a gęstość i temperatura dążą do nieskończoności. Ten moment nosi miano Wielkiego Wybuchu (ang. Big Bang). Nie ma sensu rozważanie co było przedtem, bo dopiero w Wielkim Wybuchu pojawiły się czas i przestrzeń. Sama nazwa może być myląca, bo powstanie Wszechświata nie ma nic wspólnego z wybuchem na przykład granatu. W tym przypadku powodem wybuchu (ekspansji

odłamków w nieruchomej przestrzeni) jest pojawienie się wielkiego ciśnienia na skutek reakcji chemicznej. Ekspansja Wszechświata polega na rozszerzaniu się samej przestrzeni, która unosi ze sobą materię. Ekspansji przeciwdziała

$$\Omega = \rho / \rho_{kr} = 1,02 \pm 0,02$$

oddziaływanie grawitacyjne. Im większa jest gęstość materii Wszechświata, tym wolniej rozszerza się Wszechświat. Jeśli gęstość Wszechświata  $\rho$  przekracza tak zwaną gęstość krytyczną  $\rho_{kr}$ , to rozszerzanie ustanie i rozpocznie się zapadanie Wszechświata – dzieje Wszechświata zakończą się kolapsem, w którym cała materia wpadnie do czarnej dziury. Jeśli gęstość materii Wszechświata jest mniejsza od krytycznej, Wszechświat będzie ekspandował wiecznie. Obecne dane uzyskane z analizy fluktuacji temperatury promieniowania relikтового wskazują, że parametr gęstości

Prawdopodobnie (jeśli ten pomiar jest prawidłowy) Wszechświata nie czeka kolaps, tylko wieczna ekspansja.

### Pierwsze minuty Wszechświata

Materia w pierwszych ułamkach sekund po Wielkim Wybuchu miała ekstremalnie wielką gęstość i temperaturę. W tych warunkach nie istniały hadrony. Materia miała postać plazmy kwarkowo-gluonowej. Taki stan materii uzyskujemy dziś w zderzeniach jąder bardzo wysokich energii. Gdy od Wielkiego Wybuchu minęło  $10^{-9}$  s, temperatura spadła do  $10^{15}$  K (co odpowiada 250 GeV) i rozpoczęła się hadronizacja, czyli łączenie kwarków w hadrony. Powstałe hadrony, cząstki relatywistyczne o energii kilkaset razy większej od ich energii spoczynkowej, nieustannie zderzają się ze sobą. W zderzeniach produkowane są lawiny cząstek wtórnych. Produkcja zachodzi zawsze parami: cząstka i antycząstka, aby były spełnione prawa zachowania ładunku i innych liczb kwantowych jak liczba barionowa i leptonowa. Jednocześnie zachodzi anihilacja hadronów i antyhadronów. Kreacja i anihilacja hadronów początkowo są w równowadze, jednak w miarę ekspansji Wszechświata i spadku temperatury, a więc dostępnej w zderzeniach energii, anihilacja zaczyna przeważać nad kreacją. Początkowo zaczyna brakować energii na produkcję najcięższych, nietrwałych hadronów. Przy temperaturze  $T < 10^{12}$  K także protony i neutrony przestają być cząstkami relatywistycznymi. Prawie wszystkie protony i neutrony anihilują (dodając fotony do tła promieniowania). Pozostaje nadwyżka materii nad antymaterią. Fakt, że po wielkiej anihilacji w ogóle coś pozostało jest niewyjaśnioną zagadką nauki. Fizycy mają nadzieję, że eksperyment na największym zderzaczu LHC w CERN pozwoli zweryfikować hipotezy wyjaśniające, dlaczego pozostała nadwyżka materii nad antymaterią. Jak wielka była ta nadwyżka? Szacuje się, że na 30 mln antykwarków przypadało (30 mln + 1) kwarków. Ta niewielka pozostałość tworzy cały nasz obecny Wszechświat. Era hadronowa kończy się około  $10^{-4}$  s, kiedy to hadrony nie są już cząstkami



relatywistycznymi. Natomiast lepton jako cząstki o mniejszej masie nadal są relatywistyczne – ta era nosi nazwę ery leptonej. Era leptonowa dobiega końca w 14 sekundzie, gdy temperatura spada do  $3 \cdot 10^9$  K – poniżej progu produkcji par elektron-pozyton. Elektrony i pozytony uległy anihilacji, pozostawiając po sobie olbrzymie ilości fotonów (no i niewielką nadwyżkę elektronów, które pozostały do naszych czasów). Od tej chwili średnio na jeden nukleon przypada mniej więcej miliard fotonów.

Aby protony i neutrony mogły łączyć się w jądra atomowe, temperatura nie może być zbyt wysoka, bo wtedy nowopowstałe jądra natychmiast się rozpadają, ani zbyt niska tak, aby protony miały wystarczającą energię, by pomimo odpychania kulombowskiego mogły zbliżyć do siebie. Po około 1 s po Wielkim Wybuchu temperatura spada do około  $10^{10}$  K (0,1 MeV). Rozpoczyna się proces nukleosyntezy pierwotnej. Przy tej temperaturze mogą już utrzymać się produkty pierwszej reakcji nukleosyntezy  $n + p \rightarrow {}^2_1D + \gamma$ . Jądra deuteru wchodzą w kolejne reakcje  ${}^2_1D + n \rightarrow {}^3_1T + \gamma$  oraz  ${}^2_1D + p \rightarrow {}^3_2He + \gamma$ . Tworzą się też jądra  ${}^4_2He$  w reakcji:  ${}^3_2He + {}^3_2He \rightarrow {}^4_2He + 2p$ .

Niewielka część jąder helu zdąży jeszcze wejść w reakcję:  ${}^4_2He + {}^3_1T \rightarrow {}^7_3Li + \gamma$ . Po około 3 minutach temperatura spada do około  $10^8$  K i nukleosynteza ustaje. Ustaliła się zasadnicza obfitość helu we Wszechświecie. Masa helu stanowi około 23% masy wodoru. Po zakończeniu nukleosyntezy zawartość Wszechświata jest następująca:

- fotony
- elektrony (ok. 1 na miliard fotonów)
- protony (ok. 1 na miliard fotonów)
- jądra helu (23% masy wodoru)
- Jądra  ${}^2H$ ,  ${}^3He$ ,  ${}^7Li$  (śladowe ilości)

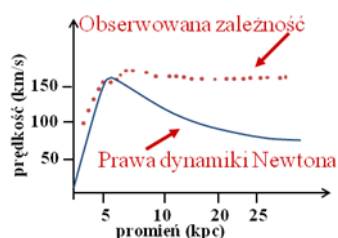
### Powstanie atomów – geneza promieniowania relikтового

Przez 300 000 lat temperatura jest na tyle wysoka, że materia występuje w postaci plazmy – jądra atomowe i elektrony poruszają się niezależnie. Plazma jest nieprzezroczysta dla promieniowania, fotony wciąż zderzają się ze swobodnymi elektronami i protonami i zmieniają kierunek ruchu. Po 380 000 lat temperatura spada do 3000 K. W tej temperaturze mogą już istnieć atomy. Następuje rekombinacja, czyli protony i jądra helu przyłączają elektrony – powstają atomy. Promieniowanie nie jest już w stanie oddziaływać z materią — ma zbyt małą energię, aby w efektywny sposób jonizować i wzbudzać atomy. Materia staje się przezroczysta i traci wpływ na promieniowanie. Fotony z tego okresu w większości bez przeszkód podróżowały przez Wszechświat i możemy je teraz rejestrować jako tak zwane promieniowanie reliktowe (promieniowanie tła). Promieniowanie to niesie informacje o Wszechświecie w wieku 380 000 lat, kiedy Wszechświat był 1000 razy mniejszy niż teraz. Temperatura Wszechświata spadła od tego momentu 1000-krotnie i wynosi teraz około 3 K. Średnia energia fotonu maleje wraz z temperaturą,



a więc zwiększa się długość fali promieniowania. W momencie odłączenia promieniowania od materii, 380 000 lat temu, promieniowanie ła leżało w nadfiolecie, obecnie obserwujemy je jako promieniowanie mikrofalowe o długościach fali rzędu 1 cm.

### Zagadka ciemnej materii i ciemnej energii



W 1933 roku Fritz Zwicky zauważył, że prędkości gwiazd na peryferiach galaktyk w gromadzie Coma są większe niż pozwalają na to prawa dynamiki i grawitacji. Wynika z tego, że muszą zawierać więcej materii oddziałującej grawitacyjnie niż widzimy. Analiza krzywych rotacji galaktyk spiralnych (rysunek) wskazuje, że galaktykę otacza sferyczne

halo ciemnej materii. Masa ciemnej materii otaczającej galaktykę wielokrotnie przewyższa masę świecących gwiazd wchodzących w jej skład. Ciemna materia składa się z cząstek oddziałujących tylko grawitacyjnie i słabo. Istnieją hipotezy o naturze cząstek ciemnej materii (np. cząstki supersymetryczne), ale nie wykryto ich do tej pory. Wiadomo, że nie jest to materia barionowa, tzn. nie składa się z kwarków. Rozmieszczenie ciemnej materii bada się metodą soczewkowania grawitacyjnego. Badanie te potwierdziły powszechne występowanie ciemnej materii. W 2006 roku opublikowano pracę (<http://uanews.org/node/12575>) zatytułowaną „First Direct Evidence For Dark Matter”. Obserwuje się zderzenie 2 gromad galaktyk trzema metodami:

- w świetle widzialnym, co daje informacje o świecących składnikach,
- w promieniowaniu rentgenowskim, informującym o gorącym gazie wypełniającym galaktyki,
- metodą soczewkowania grawitacyjnego, co daje informacje o rozkładzie mas.



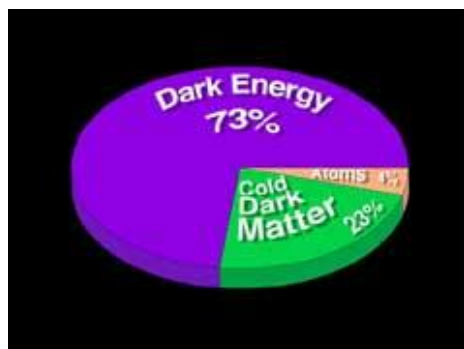
Po nałożeniu tych trzech obrazów widać, że ciemna materia, jako nieoddziałująca przeszła przez siebie, a gorący gaz zderzających się obiektów oddziałując, utworzył falę uderzeniową. Badanie mikrofalowego promieniowania relikтового wskazuje, że ciemnej materii jest we Wszechświecie prawie 6 razy więcej niż widzialnej.

### Ciemna energia

Badanie supernowych typu 1a (tzw. świece standardowe) prowadzi do wniosku, że około 5 mld lat temu ekspansja Wszechświata zaczęła przyspieszać. Nieznana jest przyczyna tego zaskakującego zjawiska. Czynnikiem powodującym przyspieszanie ekspansji Wszechświata nazwano ciemną energią. Z badania promieniowania



reliktowego wynika, że ciemna energia, której natury nie znamy, stanowi około 73% zawartości Wszechświata.



### Słownik kluczowych pojęć

1. Cząstki elementarne - fundamentalne składniki materii nie posiadające struktury wewnętrznej tj. nie złożone z innych cząstek
2. Antycząstka - cząstka, której masa jest taka sama jak masa odpowiadającej jej cząstki materii, ale o przeciwnych liczbach kwantowych
3. Anihilacja - proces, w którym para: cząstka i antycząstka znika, a ich energia całkowita zamienia się w masy i energie innych cząstek
4. Kwarki - podstawowe składniki obiektów materialnych; mają ułamkowy ładunek, nie mogą występować w stanie swobodnym
5. Leptony - klasa cząstek o spinie połówkowym nie podlegających oddziaływaniom silnym
6. Hadrony - cząstki podlegające oddziaływaniom silnym
7. Mezony - cząstki należące do grupy hadronów składające się z par: kwark-antykwar
8. Bariony - cząstki należące do grupy hadronów składające się z trzech kwarków
9. Hadronizacja – łączenie się kwarków w hadrony.
10. Nośniki oddziaływania - cząstki będące pośrednikami w oddziaływaniach danego typu; przenoszące dany typ oddziaływania pomiędzy cząstkami
11. Gluony - nośniki oddziaływań silnych
12. Plazma kwarkowo- glonowa - stan materii, w którym kwarki i gluony występują w stanie swobodnym.
13. Wielki Wybuch - hipotetyczne wydarzenie kosmologiczne, znajdujące potwierdzenie w wynikach obserwacji, określające początkowy moment istnienia Wszechświata.
14. Era hadronowa – era w historii Wszechświata trwająca około 10-4 s, kiedy hadrony były cząstkami relatywistycznymi.



15. Nukleosynteza – powstawanie nowych jąder atomowych w wyniku łączenie się protonów i neutronów lub jąder lżejszych w cięższe. W trakcie nukleosyntezy wydziela się energia.
16. Gwiazda – ciało niebieskie, które emituje energię powstającą w procesie nukleosyntezy.
17. Galaktyka – układ liczący od 107 do 10<sup>12</sup> gwiazd, a także pył, gaz i ciemną materię powiązany grawitacyjnie.
18. Droga Mleczna – galaktyka, do której należy Układ Słoneczny.
19. Promieniowanie reliktowe – promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie mikrofalowym niosące informacje o stanie Wszechświata z okresu, gdy powstały atomy (380000 lat po Wielkim Wybuchu).
20. Ciemna materia – materia stanowiąca składnik galaktyk, która nie oddziałuje elektromagnetycznie i silnie, a tylko grawitacyjnie. Nie znamy cząstek, z których zbudowana jest ciemna materia.
21. Ciemna energia - czynnik powodujący przyspieszanie ekspansji Wszechświata. Nie znamy jej natury.

## 2. Ujęcie holistyczne

Opis budowy i dziejów Wszechświata jest z natury rzeczy holistyczny. Trudno wyobrazić sobie bardziej ogólne ujęcie. Wszystkie obiekty, którymi zajmują się nauki takie jak fizyka, chemia, biologia składają się z cząstek elementarnych. Pochodzenie cząstek elementarnych można powiązać z początkami Wszechświata. Natomiast jądra atomowe powstały zarówno podczas nukleosyntezy pierwotnej w pierwszych 3 minutach po Wielkim Wybuchu, jak i w procesach zachodzących w gwiazdach. Wykład pokazuje ścisły związek fizyki cząstek elementarnych i jądra atomowego z kosmologią i astrofizyką.

## 3. Przykłady zastosowań zagadnień stanowiących treść wykładu w życiu codziennym.

Najlepszym przykładem jesteśmy my sami, ponieważ...

- a) Tylko 1,2% masy naszego ciała stanowią masy kwarków, z których się składamy. Reszta to energia oddziaływania silnego wiążącego kwarki w nukleony.
- b) Protony i neutrony wchodzące w skład naszego ciała powstały w erze hadronowej około 10<sup>-4</sup> s po Wielkim Wybuchu.
- c) Jądra pierwiastków takich jak tlen, azot, węgiel, z których zbudowane są komórki ciała powstały w gwiazdach w procesach nukleosyntezy.
- d) Jądra pierwiastków cięższych od żelaza, których niewielkie domieszki zawiera nasze ciało, powstały podczas wybuchów supernowych.



## ŚWIATŁOWODY

*prof. dr hab. Mirosław Karpierz*

### 1. Zwięzły opis wykładu

Wykład ma na celu wytłumaczenie zasady działania, budowy i właściwości światłowodów oraz ich zastosowania w różnych działach nauki i techniki. W tym celu wprowadzony jest opis światła jako fali elektromagnetycznej, zjawiska interferencji oraz oddziaływania światła z ośrodkami przezroczystymi skutkujące odbiciem, załamaniem oraz rozpraszaniem światła. Przykłady występowania tych zjawisk podane są z różnych dziedzin przyrody i techniki: między innymi jako powód występowania tęczy, niebieskiej barwy nieba, kolorów baniek mydlanych, skrzydeł motyli, tęczowego odbłasku płyt CD i DVD, właściwości brylantów i lusterek odblaskowych. Interdyscyplinarność wykładu wynika z powszechności występowania i wykorzystywania zjawisk optycznych, między innymi w biologii, zoologii, naukach technicznych, fizyce, astronomii. Na przykładzie ruchu falowego pokazane są także właściwości i wykorzystanie funkcji matematycznej sinus. Wykład ilustrowany jest prostymi pokazami, które uczeń może wykonać samodzielnie. Oprócz opisu współcześnie stosowanych światłowodów przytoczona jest także historia ich rozwoju i zastosowań a także historia rozwoju wykorzystania światła do przesyłania informacji na odległość. Podane są także perspektywy dalszego rozwoju światłowodów oraz technologii fotonicznych.

### Słownik kluczowych pojęć

#### Fale

Przykładem fali jest fala na powierzchni wody. W stanie równowagi granica pomiędzy powietrzem a wodą jest nieruchoma. Po wrzuceniu do wody kamienia, w miejscu tym poziom wody się lokalnie obniży a tuż obok podwyższy. Takie zaburzenie nie pozostaje w miejscu, ale przesuwa się po powierzchni. Cząsteczki wody nie podążają jednak za falą a tylko przesuwiają się w górę i dół powodując podwyższenie lub obniżenie słupa wody. Zatem w kierunku poziomym nie przesuwiają się cząstki a zmieniona wysokość powierzchni wody. Falę tworzą zaburzenia różnych wielkości. Falą jest przesuwanie się wygięcie wzdłuż węża lub wzdłuż skakanki. Zmiana ciśnienia w gazie lub naprężenia w ciałach stałych tworzy falę akustyczną (dźwiękową). Są wreszcie fale elektromagnetyczne, w których zmiany dotyczą wartości pól elektrycznego i magnetycznego.



Fale harmoniczne (monochromatyczne)

Fala może być opisywana przez różne funkcje matematyczne  $f$ . Najczęściej jednak rozważana jest funkcja sinus. Fala harmoniczna ma wówczas postać:  $f = A \sin[2\pi(z/\lambda - vt)]$ , gdzie  $A$  jest amplitudą fali rozchodzącej się w kierunku  $z$ ,  $\lambda$  jest długością fali, a  $v$  częstotliwością. Fala o jednej częstotliwości dla fal dźwiękowych jest falą harmoniczną, a dla fal świetlnych opisuje światło monochromatyczne (o jednej barwie). W fali harmonicznej (monochromatycznej) mierząc wartość zaburzenia w określonym miejscu  $z = \text{const}$  w funkcji czasu uzyskuje się przebieg oscylacyjny z okresem  $T$ . Okres jest czasem, po którym funkcja ma znowu taką samą wartość:  $A \sin[2\pi z/\lambda - 2\pi v(t + T)] = A \sin(2\pi z/\lambda - 2\pi vt)$ , czyli faza różni się o:  $2\pi vT = 2\pi$ , czyli odwrotność okresu jest częstotliwością drgań  $\nu = 1/T$ . Mierząc wartość zaburzenia w określonej chwili czasu  $t = \text{const}$  w funkcji odległości uzyskuje się identyczny jak poprzednio wykres. Okres przestrzenny nazywany jest długością fali  $\lambda$ . Po upływie czasu  $\Delta t$  rozkład zaburzenia przesunie się o odległość  $\Delta z$  z prędkością  $\Delta z/\Delta t = \lambda v$ .

Fale elektromagnetyczne

Zmieniające się w czasie pole elektryczne wytwarza pole magnetyczne. Podobnie zmiany pola magnetycznego wytwarzają pole elektryczne. Wzajemne generowanie pól elektrycznego i magnetycznego przesuwają się w przestrzeni jako fala elektromagnetyczna. W fali elektromagnetycznej pole elektryczne i magnetyczne są względem siebie prostopadłe i prostopadłe do kierunku prędkości fali wyznaczanego przez wektor falowy. Istnieje wiele rodzajów fal elektromagnetycznych. Zmienne pole elektryczne o częstotliwości  $\nu = 50$  Hz również wytwarza falę, lecz jej długość  $\lambda = c/\nu = 6 \cdot 10^6$  m = 6 000 km jest tak duża, że nie ma sensu stosować formalizmu falowego do prądu zmiennego o tej częstotliwości. Z drugiej strony fale o częstotliwościach tak dużych, że odpowiadająca im długość fali jest porównywalna z rozmiarami atomów, wygodniej jest opisywać jak cząstki (fotony). W szczególności ze względu na sposób wytwarzania i właściwości rozróżnia się różne rodzaje fal elektromagnetycznych: radiowe, mikrofałe, terahercowe, podczerwień, światło widzialne, nadfiolet, rentgenowskie, gamma. Ponieważ właściwości światła widzialnego, bliskiej podczerwieni i bliskiego nadfioletu są podobne, łączny ich zakres nazywa się światłem.

Fale niemonochromatyczne

Rzeczywiste źródła światła nie wytwarzają idealnych fal monochromatycznych. Przykładowo Słońce wysyła jednocześnie fale elektromagnetyczne ze wszystkich zakresów, tzn. widmo jego promieniowania obejmuje wszystkie długości fal. Maksimum widma słonecznego przypada na zakres światła widzialnego. Jest to jednocześnie promieniowanie słabo pochłaniane w atmosferze natomiast rozpraszane, co powoduje, że Ziemia jest oświetlana z całej powierzchni nieba. Nic dziwnego, że ten zakres promieniowania jest widziany przez oko ludzkie i większości



zwierząt. Zarówno wytwarzanie jak i detekcja fal elektromagnetycznych z różnych zakresów jest dokonywana z wykorzystaniem różnych mechanizmów. Każdy detektor reaguje na fale tylko z pewnego zakresu a jego czułość jest zależna od długości fali.

### Natężenie światła

Częstotliwość fali świetlnej jest tak duża, że nie istnieje detektor zdolny do podążania za zmianami pola elektrycznego. Dlatego detektory światła mierzą nie wartość pola a uśredniony po czasie jego kwadrat. Wielkością mierzoną proporcjonalną do energii fali jest nazywane natężeniem światła (dokładniej: jest to energia padająca na element powierzchni w jednostce czasu).

### Interferencja

Natężenie wypadkowe dwóch nakładających się fal monochromatycznych o tej samej długości fali może być większe lub mniejsze od sumy natężeń fal składowych. Zależy to od wzajemnego przesunięcia w przestrzeni (lub czasie) obu składowych fal. Gdy fale te są przesunięte o połowę długości fali (maksimum jednej z fal nakłada się na maksimum drugiej fali) to fale te się wzajemnie wygaszają. Natomiast, gdy są przesunięte względem siebie o wielokrotność długości fali, to wypadkowa amplituda jest sumą amplitud, a zatem natężenie światła jest większe od sumy natężeń (bo kwadrat sumy jest większy od sumy kwadratów). Nałożenie się dwóch fal, w którego wyniku wypadkowe natężenie nie jest sumą natężeń nazywa się interferencją.

### Interferometry

Interferencję można obserwować w układzie interferometru. W interferometrze Younga otwory w przesłonie są źródłami fal monochromatycznych oświetlających płaski ekran. Droga, jaką musi przebyć jedna z fal do punktu na ekranie jest krótsza o  $\Delta z$  od drogi drugiej fali. Dlatego w wyniku interferencji na ekranie obserwuje się lokalnie maksima i minima wypadkowego natężenia światła, czyli tzw. prążki interferencyjne. Należy podkreślić, że całkowita energia jest zachowana a skoro w jednych miejscach fale się wygaszają, to w innych muszą się wzmocnić. Zatem interferencja powoduje redystrybucję rozkładu energii (natężenia) fali. Jest wiele rodzajów interferometrów, w których zazwyczaj mierzy się prążki interferencyjne powstałe przez nałożenie się dwóch fal przebywającej różne drogi. W rezultacie odległości pomiędzy sąsiednimi maksimami (lub minimami) w obrazie interferencyjnym odpowiadają różnicy dróg równej długości fali  $\lambda$ . W interferometrze Younga prążki interferencyjne pojawiają się w odległościach  $\Delta y = (a/d)\lambda$ , gdzie  $a/d$  jest stosunkiem odległości pomiędzy otworami i odległością ekranu od otworów.

### Siatka dyfrakcyjna

Gdy zamiast dwóch szczelin (tak jak w interferometrze Younga) utworzy się przesłonę z wieloma szczelinami w jednakowych odległościach, uzyska się tzw. siatkę dyfrakcyjną. Pojawiające się wtedy prążki interferencyjne są znacznie węższe niż w interferometrze Younga, gdyż powstają w wyniku nałożenia się wielu fal. Dla



małej odległości pomiędzy szczelinami odległości pomiędzy prążkami są duże. Ponieważ ich położenie zależy od długości fali, stąd siatka dyfrakcyjna umożliwia bardzo skuteczne rozdzielenie przestrzenne składowych widma promieniowania. Rolę siatki dyfrakcyjnej pełnią równoległe rozmieszczone rowki na płycie CD lub DVD. Ponieważ różne długości fali mają wzmocnienia w innych kierunkach, płyty te rozszczepiają światło białe. Płyta DVD ma gęściej rozmieszczone rowki i dlatego ugina ona światło pod większymi kątami.

#### Interferencja w cienkich warstwach

Interferometr Fabry'ego-Perota składa się z dwóch równoległych odbijających powierzchni. Światło docierające do drugiej powierzchni częściowo odbija się i powraca do pierwszej powierzchni, znów się częściowo odbija i nakłada na falę wchodzącą do interferometru. Proces ten się powtarza i w rezultacie wypadkowa fala wewnątrz interferometru jest wynikiem nałożenia się wielokrotnie odbijanych fal. Jeśli powracająca fala jest w tej samej fazie co fala wchodząca do układu, to w wyniku interferencji fale te się wzmocnią i transmisja przez interferometr będzie duża. W przeciwnym wypadku fale będą się wygaszać i większość fali ulegnie odbiciu. Oznacza to, że natężenie fali przechodzącej przez układ będzie maksymalne, gdy odległość pomiędzy powierzchniami odbijającymi będzie wielokrotnością połowy długości fali  $\lambda/2$ .

#### Warstwy przeciwoodblaskowe

Powierznią odbijającą jest granica pomiędzy dwoma ośrodkami np. między szkłem a powietrzem. Dlatego cienkie warstwy i błony mają właściwości interferometru Fabry'ego-Perota: odbijają i przepuszczają światło selektywnie ze względu na długość fali. Przykładem tu są bańki mydlane czy cienkie plamy benzyny. Właściwości interferometru Fabry'ego-Perota wykorzystuje się do zmniejszenia odbić na granicy ośrodków o różnym współczynniku załamania (np. na granicy powietrze/szkło dochodzi do częściowego odbicia około 4% energii światła). Jeśli zamiast pojedynczej wytworzy się podwójne granice (np. przez naniesienie cienkiej równoległej warstwy z innego materiału), to dla odpowiednich długości fali nie nastąpi odbicie. Odpowiednio dobierając wartości odbicia na powierzchniach i grubość takiej warstwy wytwarza się warstwy przeciwoodblaskowe dla zadanego zakresu długości fal.

#### Kryształy fotoniczne

Odbicie od pojedynczego rezonatora Fabry'ego-Perota można zwiększyć poprzez szeregowe ustawienie kilku rezonatorów, czyli przez zwielokrotnienie liczby powierzchni odbijających. Można wtedy uzyskać np. dobrej jakości zwierciadła, które odbijają całkowicie światło mimo, że odbicie od pojedynczej powierzchni jest bardzo małe. Takie same rezultaty można uzyskać gdy światło pada na wiele okresowo rozmieszczonych granic częściowo odbijających, np. regularnie rozmieszczone w przestrzeni pręty bądź kulki dielektryczne. Wówczas światło padające





z dowolnego kierunku będzie odbijane bądź przepuszczane w zależności od długości fali. Ośrodki takie nazywane są kryształami fonicznymi, przez analogię do zwykłych kryształów z regularnie rozmieszczonymi atomami, które dla elektronów pełnią podobną rolę jak powierzchnie odbijające dla fotonów. Odległości pomiędzy elementami odbijającymi w kryształach fonicznych muszą być porównywalne z połową długości fali. Kryształy foniczne wytwarza się sztucznie, ale w przyrodzie są analogiczne struktury: tym się tłumaczy między innymi kolorowe odbłyśki opali i skrzydeł niektórych motyli.

### Współczynnik załamania

W ośrodkach materialnych dochodzi do oddziaływania pomiędzy falą elektromagnetyczną a ładunkami elektrycznymi, z których zbudowany jest ośrodek. Oddziaływanie to polega na tym, że pod wpływem pola elektrycznego fali elektromagnetycznej dochodzi do przemieszczania elektronów wewnątrz atomów i cząsteczek jak również jonów w strukturach jonowych. Przesuwanie ładunków względem ich położenia równowagi odbywa się z częstotliwością zmian pola elektrycznego. Drgające ładunki powracając do stanu początkowego oddają energię drgań do ośrodka (np. zwiększając jego temperaturę) lub wypromieniowują wtórną falę elektromagnetyczną. Przekazanie energii do ośrodka wiąże się z absorpcją fali elektromagnetycznej a ośrodek taki jest nieprzeźroczysty dla danej fali. W przypadku, gdy drgające ładunki generują. Wypadkowa fala ma częstotliwość fali pierwotnej i efektywną prędkość  $n$  razy mniejszą od prędkości światła w próżni:  $v = c/n$ , gdzie  $n$  nazywane jest współczynnikiem załamania. Dla fali monochromatycznej długość fali wtórną falę elektromagnetyczną, ośrodek taki może być postrzegany jako przezroczysty, gdyż wtórna fala ma taką samą częstotliwość jak fala pierwotna. Obie fale: pierwotna i wtórna interferują ze sobą tworząc wypadkową falę elektromagnetyczną wiąże się z prędkością i częstotliwością fali. Ponieważ częstotliwość nie ulega zmianie, w ośrodkach materialnych długość fali  $\lambda$  jest krótsza niż długość fali w próżni  $\lambda = \lambda_0/n$ .

### Załamanie światła

Przejście fali do ośrodka, w którym porusza się z inną prędkością wiąże się ze zmianą kierunku rozchodzenia się tej fali. Opisuje to prawo załamania (Sneliusa):  $n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta$ , gdzie kąt  $\alpha$  jest kątem padania w ośrodku o współczynniku załamania  $n_1$ , a  $\beta$  jest kątem załamania w ośrodku o współczynniku  $n_2$ . Przy padaniu światła na granicę dwóch ośrodków pojawia się też fala odbita dla której kąt odbicia jest równy kątowi padania.

### Rozpraszanie światła

Gdy granica pomiędzy ośrodkami o różnych współczynnikach załamania nie jest idealnie płaska, fale odbite i załamane z różnych miejsc na granicy rozchodzą się w różnych kierunkach. Dlatego światło odbijane i przechodzące przez chropowatą granicę dwóch ośrodków (np. zarysowane szkło) ulega rozproszeniu. Podobnie jest





z ośrodkami niejednorodnymi składającymi się z obszarów o różnym współczynniku załamania (np. mgła składająca się z kropelek wody w powietrzu, czy mleko składające się z kropelek tłuszczu w wodzie): w wyniku wielokrotnych odbić i załamań dochodzi do rozproszenia światła i ośrodek może być całkowicie nieprzeźroczysty, mimo że nie pochłania światła (każdy jednorodny obszar jest przezroczysty). Charakter rozproszenia zależy od rozmiarów niejednorodności (np. średnicy kropelek wody w powietrzu czy szerokości rys na powierzchni szkła). Dla niejednorodności porównywalnych z długością fali światła, rozproszenie zależy od długości fali. Tak jest dla cieczy i gazów, w których termiczne fluktuacje gęstości przenoszą się na przestrzenne fluktuacje wartości współczynnika załamania. To z kolei powoduje rozpraszanie światła odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali świetlnej ( $\propto \lambda^{-4}$ ). Zatem rozproszenie to, zwane rozproszeniem Rayleigha, jest większe dla światła o krótszej fali, czyli w gazach i cieczach jest silniej rozpraszane światło niebieskie niż czerwone. Tym tłumaczy się niebieski kolor nieba i czerwień zachodzącego lub wschodzącego Słońca.

### Całkowite wewnętrzne odbicie

Przechodzenie światła do drugiego ośrodka i obserwowany przy tym efekt załamania może się odbywać tylko w pewnym zakresie kątów padania. Granicznym kątem padania jest kąt  $\alpha_{GR}$ , dla którego fala załamana porusza się wzdłuż granicy rozdzielającej oba ośrodki (kąt załamania  $\beta_{GR} = 90^\circ$ ). Dla kątów padania  $\alpha > \alpha_{GR}$  wartość  $n_1/n_2 \sin \alpha$  jest większa od jedności, prawo załamania przestaje obowiązywać i światło ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu. Zjawisko całkowitego odbicia występuje, gdy  $n_1/n_2 > 1$ , czyli gdy fala pada z ośrodka o większym współczynniku załamania na ośrodek o mniejszym współczynniku załamania np. od strony szkła o współczynniku załamania  $n_1 > 1$  na granicę z powietrzem, którego współczynnik załamania  $n_2 \approx 1$ .

### Wykorzystanie całkowitego wewnętrznego odbicia

Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia wykorzystuje się w układach optycznych m.in. w elementach pełniących rolę zwierciadeł. Wykonuje się wtedy pryzmaty o powierzchniach polerowanych pod odpowiednim kątem, aby światło wchodząc do pryzmatu ulegało całkowitemu wewnętrznemu odbiciu na tych powierzchniach. W szczególności dla pryzmatu powstałego ze ściętego narożnika sześciianu światło po kilkukrotnym całkowitym odbiciu wewnętrznym wraca dokładnie w kierunku, z którego padało (dla zwierciadeł płaskich ma to miejsce tylko, gdy światło pada prostopadłe na zwierciadło). Zestawy takich pryzmatów zostały m.in. umieszczone na Księżycu jako zwierciadła odbijające impulsy laserowe wysyłane z Ziemi (dzięki temu wykonano pomiary odległości Księżyca od Ziemi z dokładnością do kilkunastu centymetrów). Zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia wykorzystywane jest także w światłowodach do transmisji światła z wyjątkowo małymi stratami na duże odległości.



### Struktura światłowodów

Umieszczony w środku rdzeń światłowodu ma większy współczynnik załamania niż otoczenie. Promień świetlny w światłowodzie padający pod kątem większym od kąta granicznego ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu i zostaje uwięziony w obszarze rdzenia. Do uzyskania takiego efektu nie jest jednak niezbędna skokowa granica, na której występuje odbicie. Jeżeli współczynnik załamania będzie się zmieniał w sposób ciągły, to promienie będą zakrzywiane w stronę obszaru o większym współczynniku załamania. W identyczny sposób tłumaczyć można działanie soczewek skupiających: w środku soczewka jest grubsza, co jest równoznaczne z większym przyrostem fazy fali, czyli średnia wartość współczynnika załamania jest większa niż na brzegu soczewki.

### Mody światłowodowe

Prowadzenie fali świetlnej wewnątrz światłowodu wymaga, aby kąt padania był większy od kąta granicznego. Nie jest to jednak warunek wystarczający. Jeśli fala kolejno odbita na dwu granicach nie będzie miała tej samej fazy, co fala, która przebyła inną drogę to obie fale będą się wygaszać i energia fali będzie wypływać na zewnątrz światłowodu. Dla propagacji światła wewnątrz światłowodu konieczna jest pozytywna interferencja fal płaskich odbijanych na granicach, czyli różnica dróg pomiędzy nimi musi być całkowitą wielokrotnością długości fali  $m\lambda$  ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ). Analogiczny warunek można wprowadzić dla promieni zakrzywianych w falowodzie o nieskokowej zmianie współczynnika załamania światła. Uwzględnienie warunku interferencji powoduje, że dla każdej wartości liczby całkowitej  $m$  uzyskuje się co najwyżej jeden kąt  $\alpha_m$  i w rezultacie liczba kątów  $\alpha_m$  dla których propaguje się światło w światłowodzie jest skończona. Postać pola związana z jednym kątem  $\alpha_m$  nazywana jest modem światłowodowym. Liczba modów i odpowiadająca im wartość kąta  $\alpha_m$  zależy od  $h/\lambda$ , gdzie  $h$  jest grubością światłowodu. Wraz ze wzrostem wartości  $V$  rośnie liczba modów prowadzonych w światłowodzie. W światłowodzie jednomodowym grubość  $h$  musi być mała w porównaniu z długością fali  $\lambda$ . Dla światła widzialnego średnice rdzenia muszą być wówczas rzędu pojedynczych mikrometrów.

### Światłowody jednomodowe i wielomodowe

Wytwarzanie światłowodów jedno modowych wymaga bardziej zaawansowanych technologii. Światłowody takie mają jednak zalety w porównaniu ze światłowodami wielomodowymi. W światłowodzie wielomodowym każdemu z modów odpowiada inna efektywna prędkość. W rezultacie impuls świetlny dociera do końca światłowodu wielomodowego wydłużony i zniekształcony. Również rozkład poprzeczny pola odbiega od rozkładu wejściowego, gdyż jest wynikiem interferencji wielu modów poprzesuwanym w fazie, a ze względu na niejednorodność światłowodu różnice faz są przypadkowe. W światłowodach jednomodowych wydłużenie impulsów jest nieznaczne i wynika z dyspersji ośrodka. Odbywa się to jednak kosztem całkowitej energii przenoszonej przez światłowód gdyż światło



wewnątrz światłowodu jednomodowego jest zlokalizowane w obszarze o szerokości rzędu najwyżej kilku mikrometrów (w światłowodach wielomodowych nawet setek mikrometrów), co utrudnia wprowadzenie do światłowodu światła o dużej mocy.

### Światłowody telekomunikacyjne

W zależności od przeznaczenia wytwarza się różne typy światłowodów. Najbardziej znanym są światłowody włókniste wykorzystywane w telekomunikacji światłowodowej. Mają one strukturę cylindryczną, w której współczynnik załamania zmienia się wzdłuż promienia. Część wewnętrzna nazywa się rdzeniem a część zewnętrzna płaszczem. Są to włókna szklane (szkło kwarcowe  $\text{SiO}_2$ ) o średnicy 125 mikrometrów i z kilku mikrometrowym rdzeniem o wyższym współczynniku załamania, uzyskanym przez domieszkowanie szkła.

Prowadzenie światła w strużkach wody i światłowodach szklanych wykorzystywano już od połowy XIX wieku, lecz drogę do zastosowań otworzyło wytworzenie w firmie Corning Glass Works (USA) w 1970 roku światłowodów ze szkła kwarcowego o niskim tłumieniu. Straty w wyprodukowanych wówczas światłowodach wynosiły ok. 20 dB/km, co oznacza, że po przejściu przez 1 km światłowodu światło ma 1% mocy wejściowej. Produkowane obecnie światłowody jednomodowe stosowane w telekomunikacji mają straty poniżej 0,2 dB/km dla światła o długości fali  $\lambda=1,55\mu\text{m}$ . Umożliwia to przesyłanie sygnałów świetlnych na odległości setek kilometrów bez konieczności wzmacniania. Dla światła o większych i mniejszych długościach fali rośnie tłumienność szkła. Dla fal dłuższych związane jest to z absorpcją szkła w podczerwieni (IR), a dla krótszych z rozpraszaniem Rayleigha ( $\propto 1/\lambda^4$ ). Dodatkowym źródłem strat jest absorpcja światła przez cząsteczki wody ( $\text{H}_2\text{O}$ ), których wyeliminowanie jest bardzo trudne. Początkowo w telekomunikacji wykorzystywano światło o długości fali  $\lambda=1,3\mu\text{m}$  ze względu na trudności z wytworzeniem źródeł światła (laserów półprzewodnikowych) dla światła  $\lambda=1,55\mu\text{m}$ .

W jednym włóknie światłowodowym można przesyłać niezależnie impulsy o różnych długościach fali, które dają się łatwo rozseparować na wyjściu (np. przy pomocy siatki dyfrakcyjnej). Dlatego pojemność linii transmisyjnej zwiększa się przez zwiększenie częstotliwości modulacji oraz przez zastosowanie światła o różnych długościach fali. Przyjmuje się, że w niedługiej przyszłości będzie wykorzystywane w pełni całe pasmo niskiej tłumienności w zakresie długości fal od ok. 1,28  $\mu\text{m}$  do 1,63  $\mu\text{m}$ , co pozwoli przesyłać informację z częstotliwością do 100 THz ( $10^{14}$  Hz).

### Inne rodzaje światłowodów

Wytwarzana są również włókniste światłowody wielomodowe o dużych średnicach rdzenia zarówno ze szkła jak i np. z polimerów. Wykorzystywane są one między innymi do oświetlania bądź przesyłania obrazów w wiązках światłowodowych. Duże średnice rdzenia pozwalają na przesyłanie światła o dużej mocy.



Oprócz światłowodów włóknistych wytwarzane są światłowody o prostokątnym przekroju poprzecznym - światłowody paskowe lub światłowody płaskie. Są one zazwyczaj paskami lub warstwami na powierzchni płytek dielektrycznych (szklanych, kryształów elektrooptycznych, półprzewodników i in.). Ich tłumienność jest znacznie większa niż światłowodów włóknistych, ale i długości mniejsze (rzędu centymetrów), ograniczone rozmiarami podłoża. Światłowodami paskowymi są m.in. obszary aktywne laserów półprzewodnikowych. Wytwarzane są struktury światłowodów paskowych będących rezonatorami, przełącznikami optycznymi, modulatorami, głowicami pomiarowymi czujników różnych wielkości i in. Ze względu na miniaturyzację tych układów nazywa się je układami optyki scalonej. Szczególnie atrakcyjna wydaje się możliwość budowy scalonych układów na podłożu krzemowym, gdzie na jednej płytce połączone mogą być układy optyczne, mikromechaniczne i elektroniczne.

### Światłowody fotoniczne i mikrostrukturalne

Światło może ulec całkowitemu odbiciu również na granicy kryształu fotonicznego co jest wykorzystywane także do prowadzenia światła. Światłowody takie nazywane są fotonicznymi i mają szereg właściwości nieosiągalnych w klasycznych światłowodach. Światłowody fotoniczne umożliwiają prowadzenie światła w próżni, powietrzu lub innym gazie, gdyż rdzeń może mieć mniejszy współczynnik załamania niż odbijające światło otoczenie. Pozwala to między innymi minimalizować straty dla zakresu długości fal, przy których szkło kwarcowe ma wysoki współczynnik strat. Odbicie od kryształu fotonicznego nie jest ograniczone do kątów większych od kąta graniczny całkowitego wewnętrznego odbicia, natomiast może występować tylko dla pewnego zakresu kątów, charakterystycznych dla danego kryształu. Dlatego można wytwarzać światłowody jednomodowe dla bardzo szerokiego zakresu długości fal, o bardzo dużych rozmiarach rdzenia. Światłowody takie mogą być także nieczułe na bardzo duże zagięcia i zmiany temperatury. To wszystko powoduje że wytwarza się zarówno światłowody włókniste (głównie ze szkła kwarcowego) jak i paskowe. Światłowody te mogą mieć (i mają) unikalne zastosowania między innymi w elementach dyspersyjnych stosowanych w telekomunikacji, czujnikach światłowodowych (min. gazowych) a także optyce nieliniowej.

## **2. Opis wykładu po kątem ujęcia holistycznego**

Interdyscyplinarność wykładu wynika z powszechności występowania i wykorzystywania zjawisk optycznych, między innymi w biologii, zoologii, naukach technicznych, fizyce, astronomii. Bazując na podstawowych zjawiskach optycznych tłumaczy się przyczyny występowania tęczy, niebieskiej barwy nieba, kolorów baniek mydlanych, skrzydeł motyli, tęczowego odblasku płyt CD i DVD, właściwości brylantów, lusterek odblaskowych i wielu innych. Na przykładzie ruchu falowego pokazane są także właściwości i wykorzystanie funkcji matematycznej sinus. Osia



wykładu jest wytłumaczenie zasady działania, budowy i właściwości światłowodów oraz ich zastosowania w różnych działach nauki i techniki. Oprócz opisu współcześnie stosowanych światłowodów przytoczona jest także historia ich rozwoju i zastosowań a także historia rozwoju wykorzystania światła do przesyłania informacji na odległość.





## HOLOGRAFIA? JAKIE TO PROSTE

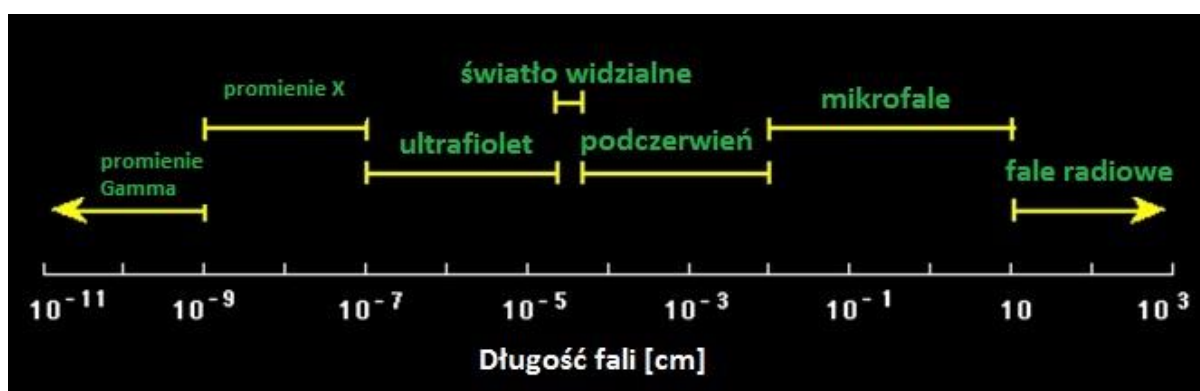
*dr hab. Maciej Sypek*

*(we współpracy z dr inż. Jarosławem Suszkiem)*

### 1. Treść wykładu

#### Promieniowanie elektromagnetyczne

Promieniowaniem nazywamy strumień składający się z cząstek lub fal. Szczególnym przypadkiem promieniowania jest strumień fal elektromagnetycznych nazywany promieniowaniem elektromagnetycznym. Z takim rodzajem fal spotykamy się w życiu codziennym, choć nie zawsze mamy tego świadomość. Działanie powszechnie używanych telefonów komórkowych, radia, telewizji, kuchenek mikrofalowych i wielu innych urządzeń opiera się na wykorzystaniu fal elektromagnetycznych. W każdym z wymienionych urządzeń wykorzystywana jest fala o nieco innej długości ( $\lambda$ ). Podział fal ze względu na ich długość przedstawia poniższy rysunek.



Rysunek 1

Najbardziej interesujące nas (z punktu widzenia tego wykładu) są fale elektromagnetyczne, które odbieramy jako światło widzialne. Długość tych fal zawiera się w przedziale 400-700 nm czyli 0,00004-0,00006 cm.

#### Źródła światła

Dostępne sztuczne źródła światła można podzielić na wiele sposobów. Jeden z podziałów uwzględnia kształt powierzchni świecącej. Mówimy wtedy o źródłach:



- prawie punktowych (np. żarówka z małym żarnikiem, odległa gwiazda);



Rysunek 2

- rozciągniętych (np. świetlówka).



Rysunek 3

Kształt źródła światła odpowiada za jego spójność przestrzenną – im źródło światła jest „bardziej punktowe” (mniejszy jego rozmiar kątowy) tym jego spójność przestrzenna jest większa.

Z punktu widzenia koloru, jaki widzimy, możemy dokonać podziału na źródła:

- zwane potocznie monochromatycznymi (emitują światło o prawie jednej barwie, np. laser)



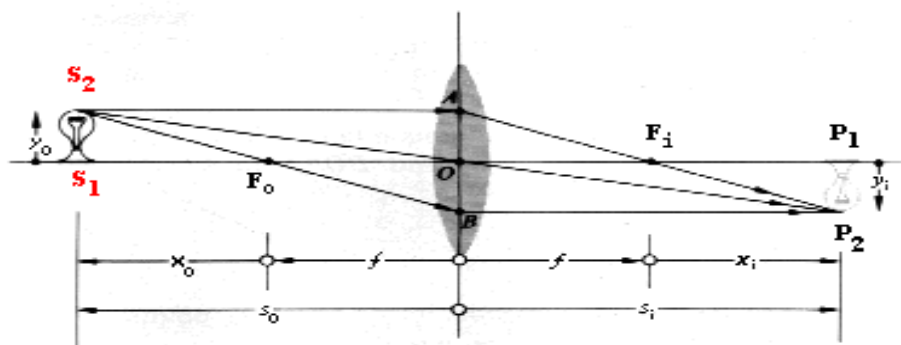
Rysunek 4

- polichromatyczne (emitują światło złożone z wielu barw, w tym światło białe, np. żarówka, świetlówka).

Im źródło jest bardziej monochromatyczne tym spójność czasowa jest większa. Warto dodać, że lasery posiadają jednocześnie dużą spójność czasową i przestrzenną, w związku z tym nadają się idealnie do zapisu hologramów.

## Technika fotograficzna

Technika ta polega na rejestrowaniu zdjęć. W prostych układach fotograficznych służących do obrazowania stosowane są pojedyncze soczewki cienkie. Schemat takiego układu wygląda następująco:



Rysunek 5

Wzór opisujący ten układ przedstawiony jest poniżej:

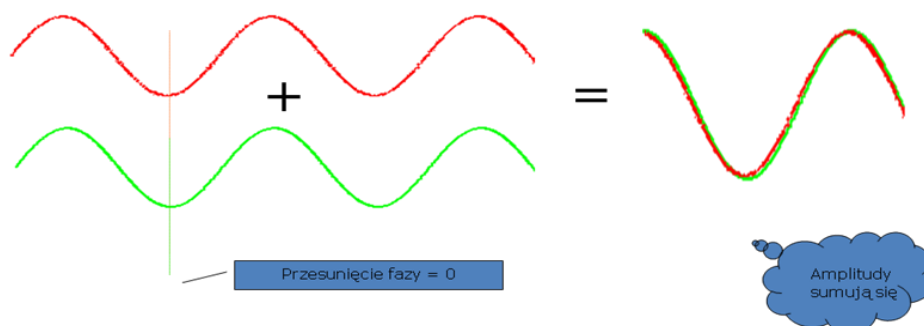
$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s_0} + \frac{1}{s_i}$$

gdzie odległość  $f$  nazywana jest ogniskową soczewki.

Ludzkie ciało zawiera podobny układ obrazujący. Wynika z tego, iż pojedyncze oko wystarczyłoby nam do obserwacji otaczającego nas świata. Nasuwa się zatem pytanie: po co nam aż dwoje oczu? Odpowiedź jest prosta. Wykorzystanie pary oczu umożliwia odtworzenie przez ludzki mózg głębi oraz trzech wymiarów obserwowanych scen. Takich możliwości nie posiada klasyczna fotografia.

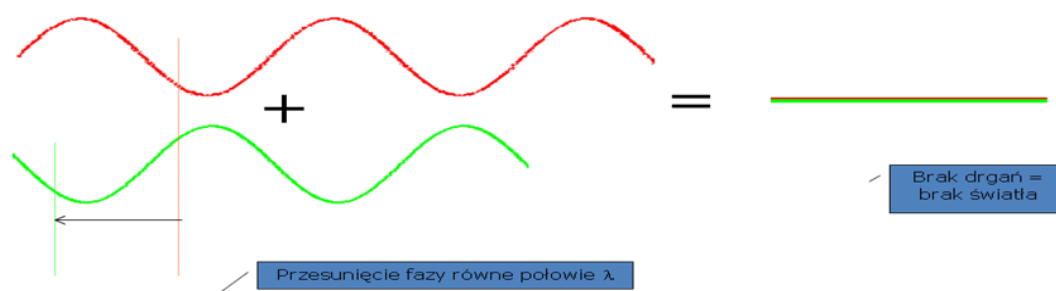
## Interferencja fal

Mówiąc o interferencji mamy na myśli zjawisko nakładania się (sumowania) co najmniej dwóch fal. Należy podkreślić, że trwała w czasie interferencja może być zaobserwowana jedynie dla fal spójnych. Falę przedstawiamy jako przebieg funkcji  $\sin(x)$ . Możemy wyróżnić dwa główne przypadki interferencji. Pierwszym z nich polega na maksymalnym wzmocnieniu dwóch fal (*interferencja konstruktywna*).



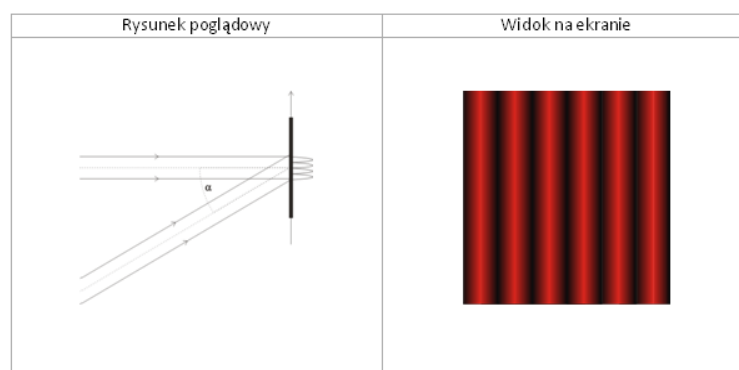
Rysunek 6

W drugim skrajnym przypadku dochodzi do całkowitego wygaszenia dwóch fal (*interferencja destruktywna*).



Rysunek 7

Zjawisko interferencji można wykorzystać do zapisu na kliszy fotograficznej obrazu powstałego w wyniku nałożenia się dwóch fal płaskich biegnących względem siebie pod kątem  $\alpha$ . Falę płaską możemy rozumieć jako wiązkę światła o średnicy kilku centymetrów, która nie zmienia znacząco swojej średnicy na odległości kilku metrów. Dwie spójne ze sobą fale płaskie interferują na ekranie tworząc obraz charakterystycznych prążków (Rys. 8). Gęstość (ilość na jednostkę długości) tych prążków zależy od wspomnianego kąta  $\alpha$  oraz długości fal. Wspomniane prążki możemy zarejestrować na materiale światłoczułym, na przykład kliszy fotograficznej. Po obróbce chemicznej uzyskamy czarne prążki w miejscach, gdzie na ekranie był jasny pasek. W miejscach, gdzie nie było światła (ciemny pasek na ekranie) klisza pozostanie przezroczysta. Jak widać jest to jedna z metod rejestracji siatki dyfrakcyjnej.

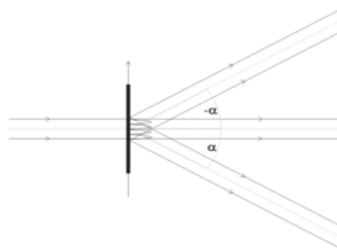


Rysunek 8

Nazwijmy falę padającą prostopadle na ekran falą odniesienia, a falę padającą pod kątem  $\alpha$  falą przedmiotową. Dzięki interferencji fal spójnych w gęstości prążków ukryta jest informacja o kącie  $\alpha$ . Trzeba jednak pamiętać, że w przypadku fal, które nie są wzajemnie spójne, prążki na ekranie w praktyce nie pojawiają się.

Gdy tak naświetloną kliszę fotograficzną (Rys. 9.), zawierającą zapisaną siatką dyfrakcyjną, oświetlimy prostopadle padającą falą płaską (o tej samej długości, co fale podczas zapisu), za kliszą pojawią się trzy (istotnie ważne) fale płaskie. Jedna

z nich nie będzie odchylona, druga ugnie się pod kątem  $\alpha$ , a trzecia ugnie się pod kątem  $-\alpha$ .



Rysunek 9

Jak widać zarejestrowana siatka dyfrakcyjna odtwarza w pełny sposób (z zachowaniem kąta  $\alpha$ ) informacje o fali przedmiotowej.

W tym miejscu warto dodać, że istnieją inne rodzaje fal. Na przykład fala sferyczna rozbieżna. Jej źródłem może być mały świecący „punkcik”. Gdy falą przedmiotową jest fala sferyczna rozbieżna, a fala odniesienia pozostanie falą płaską, na kliszy fotograficznej zostanie zapisany bardziej złożony obraz prążków. Nie będą prostoliniowe, odległość pomiędzy nimi będzie różna w różnych miejscach na kliszy. Po wywołaniu, klisza oświetlona falą płaską identyczną jak fala odniesienia, odtworzy nam zapisaną falę sferyczną. Inaczej mówiąc klisza zachowa nam informację nie tylko o jasności punktu, ale także o jego położeniu w przestrzeni.

### Hologramy

W oparciu o przedstawione powyżej zagadnienia możemy opisać procesy zapisu i rekonstrukcji hologramów. Możemy też wyciągnąć następujący wniosek. Temat holografii obejmuje zagadnienia z wielu dziedzin takich jak: Fizyka (źródła światła, zjawiska interferencji i dyfrakcji); Chemia (materiały do zapisu hologramów, obróbka chemiczna, polimery, galwaniczne wykonywanie matryc); Poligrafia (prasowanie nie gorąco, żywice utwardzalne promieniowaniem UV) i wiele innych.

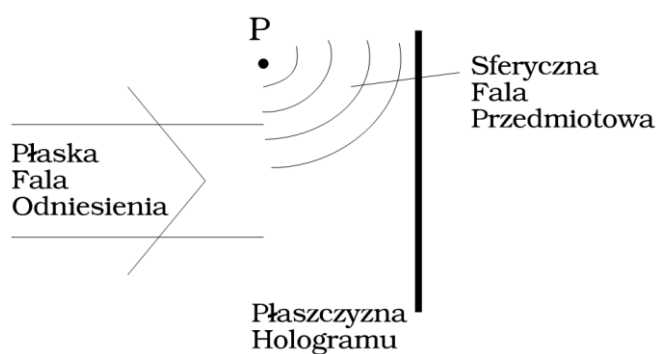
Zastosowania holografii zarówno syntetycznej jak i generowanej komputerowo są związane z ogólnie pojętymi:

- systemami zabezpieczeń (hologramy zabezpieczające);
- sztuką (wystawy, muzea);
- inżynierią materiałową (kształtowanie wiązki lasera dużej mocy do obróbki materiałów);
- elektroniką (systemy kształtowania wiązki laserowej do odczytu i zapisu nośników CD i DVD);
- biologią (elementy wspomagające obrazowanie ze zwiększoną głębią ostrości w mikroskopii);
- systemami militarnymi (celowniki holograficzne, wyświetlacze przeziernie);
- motoryzacją (systemy kształtowania wiązki laserowej w czujnikach światłowodowych);

- medycyną (implanty zastępujące soczewkę w oku ludzkim).
- Każdy rok przynosi nowe pomysły i zastosowania holografii.

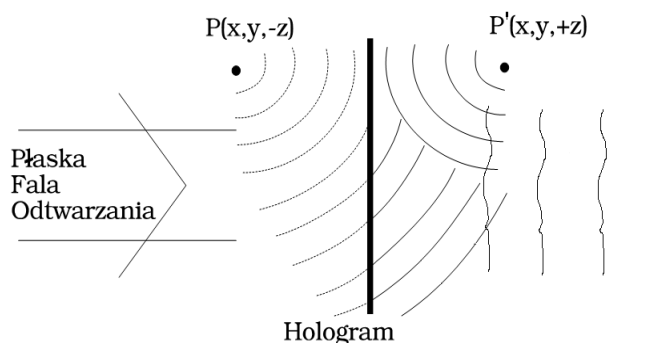
Słowo holografia wywodzi się z języka greckiego i łączy w sobie dwa słowa - *holos* („cały”, „zupelny”, a więc przestrzenny obraz przedmiotu) oraz *graphos* („piszę”). Istotę holografii stanowi zapisanie informacji fazowej w postaci amplitudowej (natężeniowej). Klasyczne zdjęcie rejestruje tylko natężenie światła pochodzącego od obiektu, nie dając żadnej informacji o kierunku rozchodzenia się promieni. Kierunek, a zatem i wrażenie głębi, zawarte jest w fazie fali. Ponieważ trudno zapisać jednocześnie obie informacje (amplitudę i fazę), stosuje się zapis superpozycji (sumy) dwóch fal: pochodzącej od obiektu (fala, wiązka przedmiotowa) oraz fali niezaburzonej będącej tzw. falą, wiązką odniesienia.

Możemy założyć, że każdy obiekt przestrzenny jest złożony z pojedynczych punktów. Tak, więc każdy ze wspomnianych punktów emituje falę sferyczną rozbieżną. Musimy zarejestrować stopień rozbieżności oraz kierunek tych fal. W celu uproszczenia sytuacji założymy, że rejestrujemy tylko jeden taki punkt przedmiotu. Aby taki zapis miał miejsce, sferyczna fala przedmiotowa oraz płaska fala odniesienia muszą być ze sobą spójne, tzn. muszą pochodzić z jednego spójnego czasowo i przestrzennie źródła światła.



Rysunek 10

W celu odtworzenia hologramu, należy go w odpowiedni sposób oświetlić. Poniżej przedstawiamy przypadek odtworzenia hologramu z oświetleniem falą płaską, która jest identyczna jak fala odniesienia podczas zapisu.



Rysunek 11

W wyniku rekonstrukcji hologramu otrzymuje się szereg różnych fal (zbiegających się do punktu P'), które odpowiadają za obraz rzeczywisty. Obraz pozorny tworzą fale, które pochodzą od punktu P. Pozostałe fale stanowią niechciane tło i nazywane są szumem.

### Słownik kluczowych pojęć

- **Fala przedmiotowa** jest to fala odbita i rozproszona od przedmiotu zapisywanego na hologramie.

- **Fala odniesienia** jest to niezaburzona fala interferująca z falą przedmiotową, niezbędna do zapisu.

- **Hologram cyfrowy** zapisywany jest na elektronicznej matrycy światłoczułej, natomiast jego odtworzenie odbywa się poprzez modelowanie komputerowe. Tego typu hologramy są używane do bezinwazyjnego badania materiałów.

- **Hologram syntetyczny**, w którym za pomocą komputera modelowany jest rozkład prążków interferencyjnych założonego obiektu (niekoniecznie rzeczywistego) jaki powinien znaleźć się na kliszy holograficznej. Po odpowiednim zapisaniu prążków na kliszy holograficznej odtworzenie hologramu odbywa się w układzie optycznym. Tego typu hologramy powszechnie są stosowane w hologramach zabezpieczających

- **Hologram Fresnela** zapisywany jest na powierzchni emulsji światłoczułej. Występuję zarówno paralaksa w kierunku lewo – prawo, jak i góra – dół. Do odtworzenia tego typu hologramu niezbędne jest wykorzystanie światła spójnego zarówno czasowo i przestrzennie. Cechą charakterystyczną hologramów Fresnela jest ich łatwość kopiowania oraz niewielki koszt wytworzenia.

- **Hologram tęczy** rejestrowany jest na powierzchni emulsji światłoczułej. Jednak w tym przypadku występuje jedynie paralaksa w jednym kierunku, najczęściej lewo – prawo. W drugim kierunku pojawia się barwna tęcza. Do odtworzenia wymaga punktowego źródła światła białego. Hologramy tęcze, dysponując odpowiednią technologią, można powielać w dużych ilościach. Dzięki temu znalazły powszechne zastosowanie w celach zabezpieczających (np. na kartach kredytowych, banknotach, dokumentach).

- **Hologram gruby** zapisywany jest w objętości emulsji światłoczułej. Paralaksa pojawia się w obu kierunkach: lewo – prawo oraz góra – dół. Można go odtworzyć w punktowym źródle światła białego (np. słońcu). Proces otrzymywania i powielania tego typu hologramów jest bardzo trudny i kosztowny.

## 2. Opis ujęcia holistycznego wykładu

Temat holografii obejmuje zagadnienia z wielu dziedzin takich jak: Fizyka (źródła światła, zjawiska interferencji i dyfrakcji); Chemia (materiały do zapisu hologramów, obróbka chemiczna, polimery, galwaniczne wykonywanie matryc);



Poligrafia (prasowanie nie gorąco, żywice utwardzalne promieniowaniem UV) i wiele innych.

Zastosowania holografii zarówno syntetycznej jak i generowanej komputerowo są związane z ogólnie pojętymi: systemami zabezpieczeń (hologramy zabezpieczające); sztuką (wystawy, muzea); inżynierią materiałową (kształtowanie wiązki lasera dużej mocy do obróbki materiałów); elektroniką (systemy kształtowania wiązki laserowej do odczytu i zapisu nośników CD i DVD); biologią (elementy wspomagające obrazowanie ze zwiększoną głębią ostrości w mikroskopii); systemami militarnymi (celowniki holograficzne, wyświetlacze przeziernie); motoryzacją (systemy kształtowania wiązki laserowej w czujnikach światłowodowych); medycyną (implanty zastępujące soczewkę w oku ludzkim). Każdy rok przynosi nowe pomysły zastosowania holografii.



## OGNIWA I AKUMULATORY – OD BATERII Z BAGDADU DO SAMOCHODU NA WODÓR.

*dr inż. Michał Marzantowicz*

### 1. Elektryczność - zapomniany wynalazek

Z historii ludzkości znamy wiele odkryć i wynalazków, które - choć początkowo mogły wzbudzać zainteresowanie - zostały zapomniane na długie lata, wieki bądź nawet tysiąclecia, nie miały bowiem zastosowania praktycznego. Dobrym przykładem jest zjawisko **elektryczności**. Gromadzenie ładunku elektrycznego w wyniku elektryzowania ciał jest znane już od czasów starożytnych. Już Tales z Miletu około roku 600 p.n.e. zauważył, że bursztyn potarty fragmentem futra ma zdolność przyciągania niewielkich przedmiotów, jak skrawki pergaminu. Również futro, którym potarto bursztyn wykazuje podobną zdolność. Elektryzowanie się zaobserwowano także w przypadku szkła potartego jedwabiem. Zjawiska te nie miały jednak praktycznego zastosowania, i z tego powodu cywilizacja musiała czekać ponad 2000 lat na systematyczne badania elektryczności. Swoją nazwę, pochodzącą od greckiego terminu electron oznaczającego lśniący minerał – bursztyn – zawdzięcza pracom Wiliama Gilberta, opublikowanym około 1600 r.n.e. Późniejsze badania nad elektrycznością, prowadzone m.in. przez Charlesa du Fay, Franklina, Coulomba i Faradaya zaowocowały wprowadzeniem pojęcia ładunku ujemnego i dodatniego. Wreszcie, w wyniku badań prowadzonych w końcu XIX wieku przez Thomsona i na początku XX wieku przez Milikana udało się odkryć właściwości **najmniejszej „porcji” ładunku elektrycznego – elektronu**. Elektron ma **ładunek ujemny**, ładunek dodatni oznacza zatem niedobór elektronów, ładunek ujemny zaś – nadmiar elektronów. Ładunki jednoimienne (oba dodatnie lub oba ujemne) odpychają się nawzajem, a różnoimienne – przyciągają. Pod wpływem różnicy potencjałów ładunek elektryczny może się przemieszczać, jeśli istnieją tak zwane **nośniki ładunku** – mogą być to **swobodnie poruszające się elektrony**, bądź atomy posiadające nadmiar lub niedobór jednego lub więcej elektronów. Takie atomy lub cząsteczki nazywamy **jonami**.

Otrzymywanie ładunku elektrycznego poprzez tarcie może stanowić przedmiot ciekawego pokazu, trudno jednak wyobrazić sobie byśmy w ten sposób mieli zasilać telefony komórkowe czy laptopy. Ładunek możemy gromadzić wprawdzie na okładkach kondensatorów, których pierwowzorem jest **butelka lejdejska** – szklany pojemnik, wyłożony wewnątrz i na zewnątrz cienką warstwą metalu – jednak ilość



zgrupowanej w ten sposób energii elektrycznej jest zbyt mała w stosunku do potrzeb. Z pomocą przychodzi nam kolejny zapomniany wynalazek – **ogniwo**.

W czasie badań archeologicznych prowadzonych w okolicach **Bagdadu** w ruinach jednego ze starożytnych domostw natrafiono na nietypowe obiekty, datowane na rok 250 p.n.e. Były to gliniane dzbany, przeznaczone do przechowywania octu winnego – ich ujścia nie zatykał jednak zwykły korek, ale rura miedziana z umieszczonym wewnątrz współosiowo żelaznym prętem. Zarówno rura, jak i pręt sięgały do wnętrza dzbana, były zatem zanurzone w occie. Połączenia rury i brzegu dzbana, oraz rury i pręta uszczelniono smołą. Przeprowadzona przez badaczy rekonstrukcja znaleziska ujawniła, że pomiędzy żelaznym prętem a miedzianą rurą wytwarza się różnica potencjałów elektrycznych – znalezisko jest zatem pierwowzorem tego, co w obecnych czasach nazywamy baterią.

W ponownym wynalezieniu ogniwa pomógł upór i dociekliwość badaczy. W roku 1791, po ponad 2000 lat od baterii z Bagdadu, Luigi Galvani dokonał odkrycia zjawiska, które określił jako elektryczność zwierzęca. W swoim laboratorium Galvani prowadził badania zarówno nad ładunkiem elektrycznym, jak i fizjologią zwierząt. Przez przypadek jeden z jego uczniów dotknął naładowanym ładunkiem elektrycznym skalpelem do nogi żaby. Mięśnie nogi żaby skurczyły się. Zaintrygowany Galvani wykonał serię eksperymentów i zauważył, że mięśnie zwierząt reagują na pobudzenie ładunkiem elektrycznym, co określił jako „elektryczność zwierzęca”. Po publikacji wyników przez Galvaniego inny włoski naukowiec, Alessandro Volta zainteresował się tym zagadnieniem. Volta nie zgadzał się z koncepcją elektryczności „zwierzęcej” i postanowił powtórzyć doświadczenia Galvaniego. Okazało się, że ładunek elektryczny był wytwarzany wtedy, kiedy w mięsień żaby były wbite **elektrody z różnych metali** – na przykład miedziana i żelazna, lub miedziana i cynkowa. Volta zauważył, że podobne zjawisko można zaobserwować umieszczając elektrody w roztworach soli, kwasów i zasad. Między elektrodami powstawała różnica potencjałów – na jednej pojawiał się ładunek dodatni, na drugiej ujemny. Wartość napięcia pomiędzy elektrodami zależała od materiału, z którego każda z nich została wykonana.

Volta zauważył możliwość praktycznego zastosowania swojego odkrycia. Wkrótce zbudował prototyp pierwszego **ogniwa**, zbudowany z płytek miedzianych i cynkowych. Eksperymentując z różnymi metalami, Volta ustalił tak zwany **szereg napięciowy**. Określonymu materiałowi elektrody można przypisać określoną wartość potencjału. Stosując materiały o różnych pozycjach w szeregu napięciowym, uzyskuje się napięcie na zaciskach ogniwa równe różnicy potencjałów jednego i drugiego materiału. Volta potrafił rozpropagować swoje odkrycia i przekonać innych o ich wartości – w tym Napoleona Bonaparte, który dofinansował badania. Prace nad ogniwami podjęli również inni badacze i dzięki ich wysiłkom możemy dziś używać latarek i telefonów.



## Ogniwa elektrochemiczne – zasada działania

Każde ogniwo elektrochemiczne składa się z trzech zasadniczych części:

- **anody** – elektrody ujemnej, na której zachodzi **utlenianie**
- **katody** – elektrody dodatniej, na której zachodzi **redukcja**.
- **elektrolitu** – materiału, który pozwala na transport ładunku elektrycznego pomiędzy elektrodami w postaci jonów.

Opis działania ogniwa wymaga zatem zarówno znajomości podstawowych pojęć **Fizyki**, jak i **Chemii**. Rozważmy **ogniwo Volty**, zbudowane z płytek cynkowych i miedzianych. Jako elektrolit wykorzystamy wodny roztwór kwasu siarkowego. Najpierw sprawdzimy, jaką pozycję w **szeregu napięciowym** zajmują metale, z których zbudowane są elektrody:

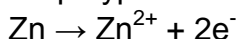
Lit Li	Potas K	Wapń Ca	Sód Na	Magnez Mg	Glin Al	Cynk Zn	Chrom Cr	Żelazo Fe	Kadm Cd
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.00	2.92	2.84	2.71	2.38	1.66	0.76	0.71	0.44	0.4

Kobalt Co	Nikiel Ni	Cyna Sn	Ołów Pb	Wodór H	Miedź Cu	Srebr o Ag	Rtęć Hg	Platyn a Pt	Złoto Au
-	-	-	-	0	0	0	0.	1.	1.
0.28	0.24	0.14	0.13		.37	.8	85	2	42

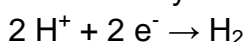
**Tabela 1. Szereg napięciowy dla wybranych metali.**

W szeregu umownie „0” oznacza potencjał uzyskiwany z elektrody wodorowej – wartość ujemna oznacza zatem, że dany materiał będzie oddawał elektron „chętniej” niż wodór. Największe wartości potencjału ujemnego uzyskiwane są dla metali z jednej kolumny układu okresowego, takich jak lit czy potas. Metale te mają jeden elektron na ostatniej powłoce i z tego względu oddanie go jest dla nich bardzo korzystne energetycznie.

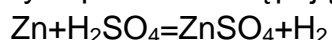
Dla cynku wartość potencjału wynosi -0.76, dla miedzi 0.37. Zatem napięcie na zaciskach ogniwa otwartego (bez obciążenia) będzie wynosiło 1.13V. Elektroda cynkowa będzie anodą, elektroda miedziana – katodą. Po spięciu elektrod zewnętrznym obwodem może następować przepływ elektronów od anody do katody. W takim przypadku na anodzie będzie zachodził proces **utleniania**:



Cynk oddaje elektrony. Wytworzone kationy przechodzą do roztworu – elektroda cynkowa ulega rozpuszczaniu. Reakcję zachodzącą na katodzie możemy zapisać schematycznie w następujący sposób:



Źródłem jonów wodorowych  $H^+$  w elektrolicie jest dysocjacja kwasu siarkowego (VI). Na katodzie jony te ulegają zobojętnieniu przez elektrony, które dotarły do katody przez zewnętrzny obwód - wytwarza się gazowy wodór. Całość reakcji zachodzących w ogniwie możemy zapisać w następujący sposób:



Ogniwo Volty jest proste w opisie, ale napięcie wytwarzane między elektrodami jest mało stabilne w czasie, a tempo reakcji zachodzących na elektrodach zmienia się. Bardziej stabilną konfigurację uzyskamy, jeśli do elektrolitu wprowadzimy przegrodę umożliwiającą wymianę jonów  $SO_4^{2-}$ , ale blokującą jony cynku. Najprostszą wersją takiej przegrody jest porowata bibuła. Lepszym rozwiązaniem jest tak zwany klucz elektrolityczny – wypełniona roztworem soli rurka umożliwiająca wymianę jonów. Ogniwo tego typu nazywamy **ogniwem Daniella**.

Warto wspomnieć, że jeśli do ogniwa Volty przyłożymy zewnętrzne napięcie i wymusimy obieg elektronów w przeciwnym kierunku niż opisany powyżej, z elektrody miedzianej będą uwalniać się jony miedzi i osadzać na elektrodzie cynkowej. Proces ten możemy zatem wykorzystać do nakładania warstw i pokryć metalicznych, czyli tzw. **powłok galwanicznych**. Powłoki te mogą pełnić różne funkcje – na przykład ozdobne lub antykorozyjne.

Również sam proces **korozji** jest również reakcją elektrochemiczną. Pamiętając o zasadzie działania ogniwa łatwo można zrozumieć, dlaczego łączenie różnych metali może stwarzać niebezpieczeństwo uszkodzenia ich powierzchni. Z tego względu niewskazane jest np. stosowanie ocynkowanych śrub do stali kwasoodpornej, lub aluminiowych nitów do miedzianych rynien – jeden z metali będzie ulegał w takich warunkach szybkiemu utlenianiu.

Wróćmy jeszcze na chwilę do **baterii z Bagdadu**. Możemy teraz zastanowić się, do czego mogła służyć. W starożytnej Persji, z której pochodzi kwitła sztuka jubilerska. Szczególnie ceniono wyroby ze złota i srebra. Kilka glinianych baterii połączonych w szereg mogło wytworzyć wystarczające napięcie, by służyły do pozłacania lub posrebrzania przedmiotów. Dlaczego zatem bateria z Bagdadu została zapomniana? Być może służyła jedynie wąskiej grupie rzemieślników, a może nawet fałszerzy złota – była w takim przypadku skrzętnie skrywanym sekretem, który nie został przekazany następcom. Są również hipotezy, że ładunek elektryczny był wykorzystywany do celów obrzędów religijnych. Jako nieznaną siłę mógł wzbudzać respekt wiernych, a jego tajemnica znana była jedynie wąskiemu kręgowi wtajemniczonych kapłanów.

## 2. Ogniwa wielokrotnego ładowania

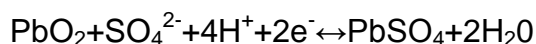
**Ogniwa wielokrotnego ładowania**, popularnie zwane **akumulatorami** to ogniwa, w których przebieg reakcji elektrochemicznych możemy odwrócić, przykładając napięcie w przeciwną stronę niż napięcie między elektrodami w czasie pracy ogniwa. Prezentację ogniw wielokrotnego ładowania zaczniemy od





stosowanych powszechnie w motoryzacji **akumulatorów ołowiowych**. Wewnątrz takiego akumulatora znajdują się blaszki wykonane z ołowiu i z tlenku ołowiu. Elektrolitem jest, podobnie jak w ogniwie Volty, kwas siarkowy (VI). Na anodzie ołowianej dochodzi do utleniania – atomy ołowiu oddają po dwa elektrony i przechodzą do roztworu. Płytki z tlenku ołowiu  $PbO_2$  stanowią katodę – podobnie jak w ogniwie Volty, dochodzi na nich do zobojętniania jonów wodorowych. W normalnych warunkach pracy akumulatora nie dochodzi jednak do wydzielania się gazowego wodoru, ale wytwarza się siarczan ołowiu  $PbSO_4$  i woda  $H_2O$ .

Reakcję zachodzącą na katodzie możemy zapisać:



Jest to reakcja odwracalna – w procesie ładowania akumulatora przebiega w przeciwnym kierunku. Akumulatory ołowiowe są powszechnie stosowane, mają jednak pewne wady – kwas i ołów są toksyczne i stwarzają zagrożenie dla środowiska. Są również stosunkowo ciężkie w stosunku do zgromadzonej w nich energii elektrycznej. Ze względu na niski koszt produkcji stanowią dobre rozwiązanie jako pomocnicze źródło energii w pojazdach takich jak samochody lub ciężarówki, nie sprawdzają się natomiast jako główne źródło energii w samochodach elektrycznych, telefonach i laptopach.

Do tak wymagających zastosowań wymagane są ogniwa nowego typu. Idealne ogniwo powinno posiadać zdolność do magazynowania dużych ilości energii elektrycznej w przeliczeniu na jednostkę objętości i jednostkę masy (dużą gęstość energii) oraz wytwarzać wysoką różnicę potencjałów między anodą i katodą. Ogniwo powinno być również tanie w produkcji, bezpieczne i możliwe do otrzymywania w dowolnych kształtach i rozmiarach, tak by można je użyć w wielu różnych urządzeniach.

Wymienione powyżej cechy posiadają **akumulatory typu Li-ion**. Nośnikami ładunku są w nich jony litu. W procesie rozładowania wędrują od anody do katody przez elektrolit. Rozładowane ogniwo można ponownie naładować, wymuszając przepływ jonów litu od katody do anody poprzez przyłożenie zewnętrznego napięcia. Anodą ogniwa może być metaliczny lit. Jak wynika z tabeli 1, użycie metalicznego litu pomaga wytworzyć dużą różnicę potencjałów na zaciskach ogniwa. Wadą metalicznego litu jest jego wysoka reaktywność. Z elektrody litowej mogą również „wyrastać” w kolejnych procesach ładowania-rozładowania tak zwane dendryty, które niczym gałęzie drzewa wrastają w elektrolit. Jeśli dendryt dotknie przeciwnej elektrody, dojdzie do zwarcia i uszkodzenia całego ogniwa. Z tego względu zamiast metalicznego litu często stosuje się elektrodę węglową, w której strukturze jony litu mogą być gromadzone pomiędzy warstwami atomów węgla. Jako katodę często stosuje się związek kobaltu  $LiCoO_2$  lub inne materiały, w których jon litu może znaleźć „puste” miejsca w strukturze w które zostanie wbudowany.





Wielu producentów ogniw starszego typu zaleca „**formatowanie**” – rozładowanie i ładowanie ogniwa do pełnej pojemności. W przeciwnym wypadku – kiedy naładujemy lub rozładujemy ogniwo tylko częściowo – w kolejnych cyklach ładowania i rozładowania w strukturze ogniwa zajdą nieodwracalne zmiany i nie osiągnie ono pełnej pojemności energetycznej. Również ładowanie obciążonej baterii wpływa niekorzystnie na jej pojemność i czas użytkowania. Ogniwa Li-ion nie posiadają tych wad – telefon wyposażony w ogniwo Li-ion możemy ładować i jednocześnie przez niego rozmawiać, a proces ładowania można przerwać na dowolnym etapie. Należy jednak pamiętać, że ogniwa tego typu źle znoszą przechowywanie całkowicie naładowanego lub całkowicie rozładowanego urządzenia. Zatem, jeśli zamierzamy przez dłuższy czas nie używać laptopa wyposażonego w takie ogniwo, najlepiej jest je naładować do około 40%. Warto również zdawać sobie sprawę z tego, że większość ogniw wielokrotnego ładowania jest projektowana na około 2000 cykli ładowania-rozładowania. Przy większej ilości cykli ich właściwości ulegają zwykle znacznemu pogorszeniu.

Ważną częścią ogniwa wielokrotnego ładowania jest **elektrolit**. W nowoczesnych ogniwach typu Li-ion zamiast tradycyjnych elektrolitów ciekłych – które stwarzają zagrożenie wycieku w przypadku uszkodzenia ogniwa, lub eksplozji przy jego zwarciu – stosuje się **elektrolity polimerowe**. Elektrolity tego typu są tanie w produkcji, elastyczne i dobrze przylegają do elektrod. Są również bezpieczne – ogniwo typu Li-ion z elektrolitem polimerowym możemy nawet przekroić nożyczkami otrzymując... dwa ogniwa.

Ze względu na swoją dobrą charakterystykę, akumulatory typu Li-ion znalazły wiele **zastosowań praktycznych**. Łatwo się o tym przekonać, zaglądając do wnętrza telefonu komórkowego – obecnie duża część z nich wykorzystuje ogniwo Li-ion. Ze względu na dużą niezawodność i niewielką wagę, były one nawet wysyłane w kosmos – wiele satelitów, sond a nawet marsjański łazik posiada ogniwo tego typu. Ogniwo z elektrolitem polimerowym, wyprodukowane przez koncern Sony w roku 1999 posłużyło do napędu pierwszego modelu samolotu śmigłowego z napędem elektrycznym. Obecnie można kupić modele samolotów i śmigłowców z takim właśnie zasilaniem. Giętkie ogniwa polimerowe pozwalają na wytwarzanie baterii wszytych w ubrania oraz „miękkich” telefonów komórkowych które można zawinąć wokół nadgarstka jak bransoletkę. Ogniwo typu Li-ion można umieścić w postaci cienkiej warstwy bezpośrednio pod ogniwem słonecznym, magazynując energię elektryczną uzyskaną z energii promieniowania.

Prace nad rozwojem ogniw paliwowych przyczyniły się do również do wynalezienia innego ciekawego urządzenia – tak zwanych **sprytnych okien**. Proces ładowania i rozładowania może zmieniać właściwości optyczne materiału elektrody, na przykład prowadzić do zmętnienia, zmiany barwy, zmiany zdolności do odbijania światła. Przykładając zewnętrzne napięcie do szyby takiego okna możemy sprawić,



że w południe będzie ono nieprzezroczyste, a wieczorem lub rano będzie przepuszczać światło.

Ważnym zastosowaniem dla ogniw typu Li-ion są **samochody elektryczne** i **samochody hybrydowe**. W samochodach hybrydowych napęd elektryczny może działać wymiennie z silnikiem spalinowym – wykorzystuje się go głównie przy ruszaniu i hamowaniu. W samochodach elektrycznych całość energii używanej do napędzania pojazdu jest dostarczana przez ogniwa. Taki samochód nie posiada zatem zbiornika z paliwem ani silnika spalinowego. Warto wspomnieć, że samochód tego typu - „La Jamais Contente”- był pierwszym samochodem, który przekroczył prędkość 100 km/h, a bicie tego rekordu odbyło się w roku 1899. Obecnie samochody elektryczne są używane głównie w ruchu miejskim, trwają jednak prace nad zwiększeniem zasięgu tych pojazdów. Napęd elektryczny jest cichy i nie zanieczyszcza środowiska. Pozwala ponadto na odzyskiwanie części energii podczas hamowania – jest ona używana do ładowania akumulatorów.

Hamowanie jest zwykle procesem krótkim. Gdybyśmy chcieli wykorzystać odzyskaną przez hamulce elektromagnetyczne energię bezpośrednio do ładowania akumulatora, prąd ładowania byłby zbyt duży i doszłoby do jego uszkodzenia. Z tego względu pomiędzy hamulcami a akumulatorem stosuje się rodzaj „bufora” – kondensator dużej pojemności, zwany często „**superkondensatorem**”. Kondensator taki jest w stanie przyjąć dużą ilość energii elektrycznej w krótkim czasie, a następnie powoli naładować ogniwo [1].

### 3. Ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe są urządzeniami, w których energia wiązań chemicznych jest zamieniana w energię elektryczną. Aby zrozumieć zasadę działania ogniwa paliwowego, wyobraźmy sobie najpierw samochód zasilany silnikiem spalinowym: energia jest uzyskiwana w silniku poprzez spalanie benzyny z tlenem pochodzącym z powietrza. Następnie energia ta jest zamieniana poprzez ruch tłoka w energię mechaniczną, która może być użyta – poza napędzaniem pojazdu – do naładowania akumulatora, jeśli zostanie przetworzona w energię elektryczną w prądnicę. W ogniwie paliwowym również dochodzi do spalania (utleniania) paliwa – jest to jednak proces przebiegający bez płomienia (nazywany czasem **spalaniem elektrochemicznym**), a samo ogniwo wytwarza bezpośrednio energię elektryczną. W przeciwieństwie do ogniw galwanicznych, wymagających procesu ładowania, ogniwo paliwowe rozpoczyna działanie od razu po dostarczeniu paliwa.

Paliwem dla ogniw może być czysty wodór, ale również gaz ziemny, metan, metanol i alkohole. Zasadę działania ogniwa pokażemy na przykładzie tzw. **ogniwa z elektrolitem przewodzącym protonowo**. Wodór w postaci gazowej dociera do jednej z elektrod, w postaci gęstej siateczki. W wyniku procesu katalitycznego wspomaganego przez materiał elektrody cząsteczki wodoru oddają elektrony, zmieniając się w jony  $H^+$ . Na elektrodzie powstaje zatem nadmiar elektronów –



elektroda ta staje się anodą. Jony wodoru wchodzą do elektrolitu i wędrują w stronę katody. Ona również zbudowana jest z gęstej siatki, na której zachodzi inna reakcja katalityczna – tlen z powietrza zmienia się w jony  $O^{2-}$ . Z tej strony ogniwa powstaje zatem niedobór elektronów, który wymusza obieg elektronów w zewnętrznym obwodzie. Również na katodzie jony tlenu łączą się z jonami wodoru, w wyniku czego powstaje woda  $H_2O$ . Energia syntezy wody z tlenu i wodoru zamieniana jest na pracę, którą ogniwo wykonuje w obwodzie zewnętrznym.

Opisany wariant konstrukcji ogniwa nie jest jedynym możliwym. Zamiast elektrolitu przewodzącego jony wodoru można użyć elektrolitu przewodzącego jony tlenu  $O^{2-}$ . W tym rozwiązaniu woda z procesu elektrochemicznego spalania pojawia się nie na katodzie, ale na anodzie. W ogniwach stosowane są także elektrolity przewodzące jony  $OH^-$  oraz jony  $CO_3^{2-}$ .

**Sprawność** ogniw paliwowych (stosunek uzyskanej energii elektrycznej do energii chemicznej zasilającej ogniwo) jest wyższa niż silników spalinowych czy układów złożonych z kotłów i turbin w elektrowniach. Ogniwa nie emitują szkodliwych spalin – z rury wydechowej samochodu zasilanego wodorem ucieka jedynie para wodna. Z tego względu ogniwa określane są mianem silników przyszłości i ich zastosowanie może zrewolucjonizować motoryzację i energetykę. Ogniwa mogą spalać również węgiel w postaci gazyfikowanej – mogą być zatem dobrym rozwiązaniem dla krajów takich jak Polska posiadających duże złoża tego surowca.

Obecnie ogniwa paliwowe stosowane są w samochodach osobowych, autobusach, w niewielkich elektrowniach, a także na jachtach. Ogniwa paliwowe z elektrolitem przewodzącym jony wodoru były źródłem zasilania dla załogowych statków kosmicznych realizujących program Gemini [2]. Dobrym przykładem ekologicznego rozwiązania są ogniwa paliwowe wykorzystujące metan, będący głównym składnikiem tzw. biogazu - produktu ubocznego działania oczyszczalni ścieków i kompostowni. Główną barierą dla szerszego zastosowania ogniw są obecnie znaczne koszty podzespołów ogniw, co powoduje że koszt produkcji ogniwa przewyższa koszt wytworzenia silnika spalinowego. Elektrody, na których następują reakcje katalityczne w ogniwach wykonane są z drogich materiałów, m.in. platyny. Szersze wykorzystanie ogniw w motoryzacji wymaga również opracowania systemu produkcji, dystrybucji i bezpiecznego przechowywania wodoru. Na razie jest to paliwo droższe niż benzyna, co blokuje rozwój tej technologii.

[1] <http://www.supercapacitors.org/>

[2] [http://www.nasa.gov/centers/glenn/technology/fuel\\_cells.html](http://www.nasa.gov/centers/glenn/technology/fuel_cells.html)

### **Słownik kluczowych pojęć:**

**ogniwo galwaniczne** – układ złożony z dwóch elektrod i elektrolitu, w którym na skutek reakcji chemicznych wytwarza się różnica potencjału elektrycznego pomiędzy elektrodami



**anoda** – w ogniwie elektroda, na której następuje utlenianie.

**katoda** – w ogniwie elektroda, na której następuje redukcja

**elektrolit** – umieszczony pomiędzy elektrodami materiał, w którym występuje przewodnictwo jonowe.

**szereg napięciowy** – zestawienie właściwości materiałów (zwyczajowo metali, obecnie także innych materiałów elektrodowych) uszeregowanych względem umownie zdefiniowanego potencjału standardowego – potencjału uzyskiwanego w ogniwie z drugą elektrodą wodorową.

**akumulator** – ogniwo wielokrotnego ładowania, w którym reakcje elektrodowe mają charakter odwracalny – po rozładowaniu możemy je ponownie naładować.

**ogniwo Li-ion** – ogniwo oparte na przewodnictwie jonów litu.

**ogniwo paliwowe** – układ, w którym energia elektryczna jest generowana bezpośrednio w wyniku reakcji elektrochemicznego spalania (utleniania) stale dostarczanego paliwa.

**sprawność** – stosunek pracy wykonanej przez urządzenie (zwykle mechanicznej lub elektrycznej) do energii zasilającej urządzenie.

#### **Ujęcie holistyczne**

Opis działania ogniw galwanicznych i ogniw paliwowych obejmuje zagadnienia z pogranicza Fizyki, Chemii i Nauk Materiałowych. Zastosowania ogniw są związane z ogólnie pojętą inżynierią, elektroniką, a także ochroną środowiska i biologią.

#### **Zastosowania praktyczne ogniw:**

- Energetyka (magazynowanie, przetwarzanie i wytwarzanie energii elektrycznej, w tym energii ze źródeł odnawialnych)
- Zasilanie urządzeń elektrycznych i przenośnych urządzeń elektronicznych (telefony, laptopy, odtwarzacze, latarki itp.)
- Technika wojskowa i kosmiczna
- Transport (samochody elektryczne i hybrydowe, autobusy, tramwaje, pociągi)
- Wykonywanie pokryć galwanicznych

#### **Literatura zalecana:**

1. A. Czerwiński, *Akumulatory, Baterie, Ogniwa* Wydawnictwa Komunikacji i Łączności WKŁ 2005
2. K. Pazdro, *Chemia dla licealistów - elektrochemia*. Wyd. K. Pazdro 1996
3. A. K. Wróblewski, *Historia fizyki: Od czasów najdawniejszych do współczesności* Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007



## FOTOWOLTAIKA, CZYLI JAK FIZYK KORZYSTA ZE SŁOŃCA

*dr inż. Paweł Zabierowski*

### 1. Opis wykładu

Słoneczna energia fotowoltaiczna, uważana za jedno z najbardziej obiecujących i przyjaznych środowisku źródeł energii, jest wyjątkowa spośród nowych jej źródeł ze względu na szerokie możliwości osiągnięcia korzyści energetycznych i poza energetycznych. Z uwagi na swój olbrzymi potencjał związany z bezpośredniością konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną ma ona szansę na stanie się w przyszłości poważną alternatywą dla paliw kopalnych. Dzięki temu jest ona skutecznym sposobem zapewnienia dostaw „czystej” energii w krajach uprzemysłowionych i dostarczania energii elektrycznej krajom rozwijającym się bez obawy o bezpieczeństwo dostaw i zanieczyszczenie środowiska.

W wykładzie przedstawiono fizyczne podstawy działania ogniw słonecznych. Omówiono zalety technologii fotowoltaicznych w odniesieniu do innych źródeł energii: praktycznie nieograniczone zasoby, ochrona środowiska i wpływ na człowieka w trakcie użytkowania, niezawodność oraz modularność

W pierwszej części wykładu została opisana droga, jaką przebyli fizycy w ostatnim stuleciu, próbując zrozumieć i opisać w języku matematyki własności materii. Jest to droga od atomu do struktury energetycznej kryształów. Wykład rozpoczyna się od przypomnienia budowy atomu, pojęcia poziomów energetycznych i wiązań między atomami. Wyjaśniono powstawanie pasm energetycznych z dyskretnych poziomów elektronowych oraz powiązanie struktury pasmowej z właściwościami optycznymi i elektrycznymi kryształów. Na tej podstawie wytłumaczona została różnica między metalami, półprzewodnikami i izolatorami oraz mechanizmy przewodzenia prądu. Następnie przedstawiono niezwykle właściwości półprzewodników i omówiono przyczyny, dla których to właśnie te materiały stanowią podstawę większości urządzeń elektronicznych. W dalszej części wykładu omówione zostały zastosowania materiałów półprzewodnikowych w fotowoltaice. Pokazano, że zrozumienie mechanizmu wzbudzania par elektron-dziura przez strumień fotonów z uwzględnieniem zasady zachowania pędu pozwala odpowiedzieć na pytanie, dlaczego niektóre materiały pochłaniają światło lepiej niż inne, a w szczególności, dlaczego krzem krystaliczny nie jest idealnym materiałem do zastosowań optoelektronicznych.

Druga część wykładu poświęcona została złączom półprzewodnikowym. Stanowią one serce ogniw słonecznych, bo to dzięki nim zachodzi akcja





fotowoltaiczna. Na początku omówiono mechanizm tworzenia złącza półprzewodnikowego oraz powstawania bariery energetycznej: wyjaśniono skąd bierze się bardzo silne pole elektryczne w obszarze złącza oraz wygięcie pasm energetycznych. Przedstawiono zasadę działania ogniw słonecznych, czyli co się stanie, gdy oświetlimy złącze: absorpcja fotonów i kreacja par elektron dziura, dyfuzja do obszaru złącza, kolekcja nośników w warstwie ładunku przestrzennego. Omawiając jasną charakterystykę prądowo-napięciową diody wyjaśniono znaczenie parametrów makroskopowych ogniw słonecznych, określających wydajność konwersji fotowoltaicznej: napięcia obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), natężenia prądu zwarcia ( $J_{sc}$ ), współczynnika wypełnienia (FF) oraz punktu mocy maksymalnej. Omówiono czynniki ograniczające sprawność ogniw i granicę termodynamiczną konwersji fotowoltaicznej. Na koniec przedstawiono rodzaje ogniw słonecznych: ogniwa z krzemu krystalicznego, ogniwa cienkowarstwowe, ogniwa tandemowe. Na koniec zwrócono uwagę na zalety ogniw cienkowarstwowych i tandemowych w porównaniu do klasycznych ogniw z krzemu krystalicznego.

### Słownik kluczowych pojęć

**Fotowoltaika** – dziedzina nauki i techniki zajmująca się przetwarzaniem energii promieniowania elektromagnetycznego wytwarzanego przez Słońce na energię elektryczną

**Ogniwo słoneczne** (NIE bateria) – dioda półprzewodnikowa o dużej powierzchni, w której zachodzi zamiana energii promieniowania elektromagnetycznego na energię elektryczną

**Półprzewodnik** – substancje, których przewodnictwo może być zmieniane w szerokim zakresie ( $\sim 10$  rzędów wielkości) pod wpływem np. domieszkowania, oświetlenia.

**Przerwa energetyczna półprzewodnika** – obszar energii elektronów w półprzewodnikach i izolatorach położony między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa.

**Warstwa zubożona** – obszar w złączu półprzewodnikowym, w którym występuje nieskompensowany ładunek pochodzący od domieszek, ładunek ten jest źródłem występowania pola elektrycznego.

**Wydajność ogniwa słonecznego** – stosunek maksymalnej mocy możliwej do uzyskania w obwodzie zewnętrznym ogniwa do mocy promieniowania e-m padającego na powierzchnię ogniwa.

Wydajność ogniwa można określić m.in. znając makroskopowe parametry ogniwa: napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), natężenie prądu zwarcia ( $J_{sc}$ ), współczynnik wypełnienia (FF),

**napięcie obwodu otwartego** ( $V_{oc}$ ) – wartość napięcia elektrycznego między rozwartymi stykami oświetlonego ogniwa słonecznego





**natężenie prądu zwarcia** ( $I_c$ ) – natężenie prądu płynącego przez oświetlone ogniwo zwarte zerowym oporem

**punkt mocy maksymalnej**  $P_{max}$  – punkt w czwartej ćwiartce charakterystyki prądowo-napięciowej oświetlonego ogniwa, dla którego iloczyn  $I \cdot V$  przyjmuje wartość maksymalną.

**współczynnik wypełnienia** (FF) – stosunek  $P_{max} / (I_{sc} \cdot V_{oc})$

**Ogniwa cienkowarstwowe** – ogniwa słoneczne, w których warstwa absorbera ma grubość rzędu pojedynczych mikrometrów. Np. ogniwa z CdTe lub Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

## 2. Opis ujęcia holistycznego

Treść wykładu jest tak przedstawiona aby pokazać jak fotowoltaika powiązana jest z chemią, elektroniką oraz matematyką. Zwrócono uwagę na podstawowe dla chemii pojęcie poziomów energetycznych elektronów w atomach, wiązań między atomami i ich związku ze strukturą pasmową kryształów i budową ogniw słonecznych. Przedstawiony sposób opisu kryształów ma ogromne znaczenie praktycznie w całej elektronice, jest podstawą do zrozumienia działania laserów półprzewodnikowych, elementów LED (diody elektroluminescencyjne), tranzystorów, pamięci, kamer CCD (zastosowanie w aparatach cyfrowych), czujników półprzewodnikowych, kamer podczerwieni itd. Podkreślono fakt, że projektowanie urządzeń elektronicznych możliwe jest tylko dzięki zastosowaniu matematyki. W wykładzie zwrócono także uwagę na zastosowania matematyki na poziomie szkoły średniej: ekstremów funkcji jednej zmiennej (optymalizacja sprawności konwersji fotowoltaicznej ze względu na wartość przerwy energetycznej), funkcji wykładniczej (charakterystyka prądowo-napięciowa diody) oraz funkcji trygonometrycznych (opis fal elektromagnetycznych).

## 3. Przykłady zastosowań w życiu codziennym zagadnień

Elektrownie słoneczne, dachy i fasady budynków, zasilanie urządzeń przenośnych (np. ładowarki akumulatorów telefonów komórkowych, laptopów), zasilanie stacji kosmicznych.

### Literatura

1. Z.M. Jarzębski, Energia Słoneczna. Konwersja Fotowoltaiczna, PWN, Warszawa 1990
2. E. Klugmann, E. Klugmann-Radziemska, *Alternatywne źródła energii, energetyka fotowoltaiczna*, wyd. Białystok: Wydaw. Ekonomia i Środowisko, 1999
3. [www.fotowoltaika.net](http://www.fotowoltaika.net)



## LHC - CZYLI BIG BANG W LABORATORIUM

*prof. dr hab. Jan Pluta*

### 1. Wprowadzenie

Parę lat temu w czasopismach popularno-naukowych pojawiły się artykuły anonsowane na okładkach hasłami typu "*LHC- największa zabawka fizyków na tropie zagadek Wszechświata*" - "Wiedza i Życie", "*Fizyka w krainie teraskali - Czy LHC i jego następcy wywołają lawinę odkryć?*" - "Świat Nauki". Informacje o uruchomieniu LHC pojawiały się też w prasie codziennej oraz wiadomościach radiowych i telewizyjnych.

W czym tkwi tajemnica takiej popularności zaawansowanych badań naukowych, których istota zrozumiała jest tylko nielicznemu gronu fizyków? Czy może to być ważne i ciekawe dla ogółu społeczeństwa i czy warto o tym informować w środkach masowego przekazu? Rąbka tajemnicy uchylają ostrzeżenia, że eksperymenty z pomocą tej "największej zabawki.." mogą doprowadzić do utworzenia antymaterii, która w połączeniu z materią spowoduje unicestwienie naszego globu lub przemieni go w czarną dziurę. W kinach pojawił się film "*Anioły i Demony*", który podobne kataklizmy przewidywał.

Czy to prawda, czy nieprawda...? LHC faktycznie został zbudowany i już pojawiają się pierwsze eksperymentalne rezultaty, które zmieniają nasze poglądy na własności i oddziaływania elementarnych składników budowy materii. Czym jest więc LHC? Po co został zbudowany? Czego poszukuje? Jak działa? Czy jest niebezpieczny? Dlaczego określany bywa jako "Big-Bang w laboratorium"? To są pytania, na które odpowiedzi zawarte są w omawianym tu wykładzie.

LHC to akronim od angielskiej nazwy "Large Hadron Collider" czyli Wielki Zderzacz Hadronów. Hadrony, to klasa cząstek, do których należą protony i neutrony. Konkretnie, w LHC zderzają się protony lub jądra ołowiu. Można zapytać - po co się je zderza? Aby na to pytanie odpowiedzieć trzeba najpierw zauważyć, że prędkości, z jakimi poruszają się zderzane protony lub jądra atomowe są bardzo bliskie prędkości światła. Jeżeli jednak zderzenia następują przy takich prędkościach, a więc przy ogromnych energiach zderzających się obiektów, to konieczne staje się przypomnienie słynnego wzoru Einsteina:  $E=mc^2$ . Wzór ten zna prawie każdy, ale niezbyt wielu wie, co wzór ten w sobie zawiera, a zawiera ogromną treść. Można go nazwać "poezją fizyki", bo utwór poetycki w krótkiej formie wyraża ogrom uczucia, piękna, miłości itp., a wzór fizyczny w formie kilku symboli opisuje ogromną mnogość zjawisk fizycznych, czego przykładem jest podany wyżej słynny wzór Einsteina.



## 2. Opis wykładu

Na początku podany i rozszyfrowany jest wzór  $E=mc^2$ . Powiedziane jest, co należy rozumieć pod pojęciami "energia" i "masa", wprowadzone jest pojęcie masy spoczynkowej i czynnika Lorentza, podana jest wartość prędkości światła i wielkości określającej stosunek danej prędkości do prędkości światła. Zwrócona jest uwaga, że równoważność masy i energii może być rozumiana dwojako, można zamienić masę w energię i energię w masę. Właśnie takie zamiany mają miejsce w zderzeniach, które analizuje się z pomocą LHC.

Następnie zadane jest pytanie, które chyba każdy zadaje sobie jeszcze jako dziecko "Co na świecie jest najmniejsze? Prowadzi to w naturalny sposób do pojęcia "cząstka elementarna". Przedstawiony jest rozwój poglądów na strukturę materii poczynając od atomów i idąc w kierunku układów bardziej złożonych, a także w drugą stronę tj. w kierunku struktur elementarnych, aż do kwarków i leptonów. Wprowadzone jest pojęcie "uwięzienia" kwarków w hadronach i pokazane są symulacje komputerowe prowadzące do rozbicia jąder atomowych i utworzenia ogromnej liczby nowych cząstek w myśl wzoru Einsteina pokazującego równoważność masy i energii. Omówione są oddziaływania fundamentalne w przyrodzie i tablica cząstek elementarnych, gdzie podane są podstawowe własności kwarków.

Kolejnym rozważanym problemem jest - jak uzyskać materię kwarkową, skoro kwarki nie występują w przyrodzie w stanie swobodnym? Pokazane jest, że stan materii kwarkowej można uzyskać w zderzeniach jąder atomowych rozpędzonych do prędkości bliskich prędkości światła, co właśnie realizowane jest w LHC. W ten sposób powiedziane jest, czego poszukuje LHC i po co takie urządzenia się buduje.

Gdzie znajduje się LHC, jakie są podstawowe elementy tego urządzenia i jak działa LHC - omawiane jest w następnej kolejności. LHC, to największe urządzenie badawcze zbudowane przez człowieka. Znajduje się w Europejskim Ośrodku Badań Jądrowych CERN w pobliżu Genewy, na terytorium Szwajcarii i Francji. Zwrócona jest uwaga na rekordowe wartości parametrów technicznych LHC (temperatura, próżnia, pole magnetyczne itp.) i na konieczność niestandardowych rozwiązań, które dotyczą bardzo wielu dziedzin techniki, informatyki, elektroniki itd. Pokróćce omówiona jest konstrukcja czterech wielkich eksperymentów, które realizowane są na wiązkach cząstek przyspieszanych w LHC: ATLAS, CMS, LHCb, ALICE. Eksperyment ALICE "A Large Ion Collider Experiment", omówiony jest bardziej dokładnie, bowiem to właśnie ten eksperyment ma za cel badanie przejścia fazowego ze stanu materii hadronowej do stanu materii kwarkowej.

W dalszej części wykładu przedstawiona jest tytułowa tematyka dotycząca relacji pomiędzy badaniami prowadzonymi z pomocą LHC, a hipotezą Wielkiego Wybuchu "Big-Bang" i wczesnymi stadiami ewolucji Wszechświata. Zgodnie z obecnym stanem wiedzy, własności materii tworzonej w wyniku zderzeń jądrowych w LHC, odpowiadają własnościom pierwotnej materii, tuż po Wielkim Wybuchu.



Zbadanie tych własności oraz poznanie mechanizmów przejścia pomiędzy materią kwarkową i hadronową to "cofnięcie czasu" do pierwszych chwil po Wielkim Wybuchu i odtworzenie stanu materii z tego okresu w laboratorium. Taka możliwość pojawiła się po raz pierwszy w rozwoju badań naukowych, pozwalając człowiekowi sięgnąć do podstawowych pytań dotyczących pochodzenia materii, zniknięcia antimaterii, poznania tajemnic ciemnej materii i ciemnej energii, lepszego zrozumienia natury sił występujących w przyrodzie itp.

### 3. Dostępność badań, związek z innymi dziedzinami i zastosowania

Ta fascynująca dziedzina wiedzy jest dla nas dostępna nie tylko poprzez publikacje naukowe. Polscy fizycy uczestniczą bezpośrednio w badaniach prowadzonych w CERN, a z nimi uczestniczą także polscy studenci i doktoranci. W ten sposób otwarta jest droga do udziału w najbardziej zaawansowanych badaniach, jakie prowadzone są w największych laboratoriach świata dla absolwentów szkół średnich, interesujących się naukami ścisłymi i osiągnięciami techniki. W eksperymencie ALICE uczestniczy zespół z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. Pokazane są przykłady udziału członków tego zespołu w badaniach prowadzonych w CERN. Zaprezentowane są ilustracje stanowiące wizualizację zdarzeń zarejestrowanych w ALICE, a wykonane przez studenta Wydziału Fizyki PW. Zwrócona jest uwaga na możliwość wizyty w CERN przez uczniów szkół polskich, bowiem Polska jest oficjalnym członkiem tej organizacji naukowej.

Często zadawane są pytania o koszty prowadzenia tak zaawansowanych badań i o korzyści jakie może z nich mieć przeciętny mieszkaniec naszego globu. Prowadzenie tych badań rzeczywiście wymaga zastosowania najnowszych osiągnięć nauki i techniki, wykonania unikalnej aparatury i rozwiązania wielu niespotykanych wcześniej problemów. Wymaga to w naturalny sposób także środków finansowych, ale właśnie to jest dźwignią postępu technicznego i intelektualnego. W ten sposób rodzą się nowe odkrycia, które potem znajdują praktyczne zastosowania. Podane są dwa przykłady. Komory jonizacyjne skonstruowane przez laureata nagrody Nobla, George'a Charpaka dla celów badań w CERN, znajdują zastosowania w diagnostyce medycznej zmniejszając dawki promieniowania, na jakie narażony jest człowiek w badaniach rentgenowskich i zwiększając możliwości analizy uzyskiwanych w ten sposób informacji. World Wide Web, znany jako "WWW" - czyli internetowy sposób przekazu danych, wykorzystywany dosłownie przez wszystkich i we wszystkich dziedzinach życia, "narodził się" w CERN dla potrzeb przekazu ogromnej ilości informacji generowanej w eksperymentach fizycznych. Jest symptomatyczne, że nie powstał w korporacjach przemysłowych czy komercyjnych, które dysponują ogromnymi środkami finansowymi i tak chętnie korzystają z tej formy łączności, ale w laboratorium naukowym.

Wykład ma charakter interdyscyplinarny, pokazując relacje pomiędzy badaniami w bardzo konkretnej dziedzinie wiedzy, jaką jest fizyka czasek



elementarnych, z innymi badaniami podstawowymi, jakimi są zagadnienia astrofizyki i kosmologii oraz fizyki jądra atomowego. Zasadniczą jednak interdyscyplinarną cechą tego wykładu jest pokazanie badań podstawowych, jako dźwigni rozwoju techniki i technologii rozumianej bardzo szeroko. Zbudowanie LHC nie byłoby możliwe, bez zastosowania nadprzewodzących magnesów, a do tego konieczne było osiągnięcie rekordowo niskich temperatur w ogromnej objętości, rekordowo wysokiej próżni, co umożliwiło osiągnięcie rekordowych pól magnetycznych i rekordowych energii przyspieszanych cząstek. Podkreśla to zdanie, że "LHC to prawdziwa "księga rekordów Guinnessa". Najbardziej jednak spektakularnym elementem pokazującym możliwość uniwersalnych zastosowań wyników prac, dla których inspiracją są badania prowadzone w CERN jest WWW - "pajęczyna internetowa", która znajduje zastosowanie we wszystkich dosłownie dziedzinach działalności człowieka, a narodziła się w CERN w celu zrealizowania potrzeb prowadzonych tam eksperymentów fizycznych. To właśnie badania prowadzone w CERN stworzyły potrzebę i znalazły rozwiązanie, z którego korzysta teraz cały świat.





## NANOTECHNOLOGIE – FIZYKA W SKALI NANO, NANOSTRUKTURY I ICH ZASTOSOWANIA

*dr inż. Mariusz Zdrojek*

### 1. Opis wykładu z przykładami zastosowań nanostruktur

Wykład opisuje wybrane zagadnienia dotyczące nanotechnologii, nanostruktur i ich zastosowania w życiu codziennym oraz perspektyw ich wykorzystania.

Wykład zaczyna się wyjaśnieniem podstawowych pojęć dotyczących tematu wykładu, czyli: rozmiar nano, nanotechnologia, nanostruktury, nanonauka oraz atom. Następnie na przykładzie skali w zakresie od centymetrów do nanometrów przedstawiona jest różnorodność struktur, które znacznie się zmieniają gdy dążymy do zmniejszenia ich rozmiarów. Podobną analogię można dostrzec gdy oglądamy zdjęcia Ziemi z kosmosu, a następnie robimy coraz większe przybliżenia i widzimy, morza, kontynenty, miasta, budowle, ludzi.

Zanim ludzkość zaczęła zajmować się obiektami w skali nano musiała do tego dojrzeć i przejść przez kilka rewolucji technologicznych i przemysłowych, o których wspomniano na wykładzie. Obecnie znajdujemy się w tzw. szóstej rewolucji przemysłowej, której myślą przewodnią jest przejście ze skali mikro do nano. Zainteresowanie nanostrukturami i nanotechnologią zapoczątkował sławny już dziś wykład Richarda Feynmana (1959 r.), w którym m.in. próbował wyobrazić sobie, co trzeba zrobić by zmieścić 24-tomową Encyklopedię Britannikę na łebku od szpilki. Feynman przedstawił koncepcję miniaturyzacji oraz możliwości tkwiące w wykorzystaniu technologii mogącej operować na poziomie nanometrowym. Terminem nanotechnologia określaną jest także nurt zapoczątkowany przez K. Erika Drexlera.

W latach 70-tych ubiegłego wieku zaczęły pojawiać się nowe urządzenia, które umożliwiły ludziom obserwacje oraz manipulacje pojedynczymi atomami. A to z kolei pozwoliła odkrycie i zbadanie wielu zjawisk rządzących w skali nano.

Można by zadać teraz pytanie po co to wszystko i co wynikło z tych odkryć? Otóż okazuje się, że bardzo wiele i spora część z nas nie zdaje sobie z tego sprawy, że nanotechnologia otacza nasze życie codzienne już od wielu lat. Zastosowania nanostruktur można spotkać w wielu dziedzinach naszego życia. Oto kilka przykładów:

- Wyświetlacze; sygnalizacja świetlna, telewizory LED, elastyczne wyświetlacze
- DVD; płyty i odtwarzacze blue-ray



- Komputery; np. procesory Intela
- Motoryzacja; ultra-lekka karoseria, wosk ochronny, silnik, opony
- Budownictwo; samoczyszczący się beton, super lekkie stropy, wytrzymałe materiały,
- AGD; pralka z systemem likwidacji zanieczyszczeń, lodówka z bakteriobójczą powłoką,
- Sport; super lekkie i sprężyste rakiety od tenisa oraz piłeczki, buty
- Ubrania; wodoodporne i samoczyszczące się ubrania, ubrania dostosowujące się do zewnętrznej temperatury,

Nanotechnologia to nie tylko urządzenia i gadzety, które nas otaczają. Przeniknęła ona również do naszej kultury – filmy, książki czy gry komputerowe.

Na potrzeby wykładu nanostruktury podzielone są na trzy oddzielne kategorie, w których kryterium była wymiarowość obiektów. Zaczniemy od tzw. obiektów dwuwymiarowych (2D). Są to obiekty, których jeden z wymiarów przestrzennych jest dość ograniczony – zwykle poniżej 100 nm. Typowym przykładem takiej nanostruktury jest grafen, za odkrycie, którego w 2010 roku przyznano nagrodę Nobla. Grafen zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla. Atomy węgla tworzą w grafenie płaską, praktycznie dwuwymiarową siatkę o sześciokątnych oczkach, której struktura przypomina plaster miodu. W pewnym sensie każdy z nas robił kiedyś takie pojedyncze warstwy grafenu, używając ołówka. Grafit zawarty w ołówku to nic innego, jak wiele warstw grafenu ułożonych jedna na drugiej. Pisząc ołówkiem zostawiamy takie warstwy na kartce papieru. Z uwagi na swą specyficzną budowę grafen posiada szereg unikalnych własności fizycznych i chemicznych. Niezwykle ciekawe jest to, że grafen – po mimo iż jest to pojedyncza warstwa atomów – można w pewnych warunkach dostrzec gołym okiem. Oczywiście grafen można też oglądać używając różnego rodzaju mikroskopów, co pokazano na wykładzie.

Kolejną grupą nanoobjektów są tzw. nanostruktury jednowymiarowe. Oznacza to, że dwa z wymiarów przestrzennych obiektu są poniżej 100 nm, a tylko jeden może przyjmować wielkości makroskopowe. Do tej grupy zaliczyć można różnego rodzaju nanorurki i nanodrut. Dla przykładu nanorurkę węglową można wyobrazić sobie jako pojedynczą warstwę grafenu zwiniętą w rulon o średnicy ok. 1 nm (stąd nazwa „nano”- rurka). Istnieją też nanorurki wielościennie tzn. nanorurka włożona w drugą nanorurkę. Nanodrut natomiast mają trochę inną strukturę. Wyglądają bardziej jak walec niż cylinder, czyli w środku są pełne w przeciwieństwie do nanorurek. Nanostruktury jednowymiarowe można robić z różnych materiałów, np. węgiel, krzem, złoto. Na wykładzie pokazano przykłady takich nanostruktur oraz bardziej zaawansowane nanourządzenia bazujące właśnie na takich nanostrukturach.

Nanostruktury zerowymiarowe (kropki kwantowe) należą do ostatniej grupy omawianych nanoobjektów. W tym przypadku wszystkie wymiary przestrzenne takiej



struktury są poniżej 100nm, a często przyjmuje się że poniżej 10nm. Jednym z ciekawszych przykładów jest fuleren, który zawiera 60 atomów węgla (tzw.  $C_{60}$ ) ma kształt dwudziestościanu ściętego, czyli wygląda dokładnie tak jak piłka futbolowa. Innym przykładem są tzw. koloidalne kropki kwantowe, które również przypominają kształtem piłkę, z tą jednak różnicą, że w środku są pełne. Jedną z ciekawych własności tych kropek jest to, że w zależności tylko od ich rozmiarów potrafią emitować światło w różnych kolorach. Ponadto naukowcy potrafią budować jednowymiarowe struktury dosłownie atom po atomie, co pokazano na wykładzie.

Wszystkie opisane powyżej nanostruktury są wykorzystywane do badań nowych zjawisk fizycznych lub chemicznych oraz do budowania nowych nanourządzeń. I tak na przykład, naukowcom udało się stworzyć najmniejsze radio na świecie, zbudowane z jednej nanorurki węglowej. Nanorurka pełni w takim urządzeniu funkcję wszystkich elementów jakie musi posiadać radio czyli anteny, tunera, wzmacniacza i demodulatora. Radio nanorurkowe, tak jak normalne radio potrafi odbierać i odtwarzać muzykę, co zaprezentowano na wykładzie.

Następnie pokazano przykłady nowych zjawisk fizycznych, które zaobserwowano w badaniach nanostruktur. Pierwszym z nich jest blokada Coulombowska. Zjawisko to jest podstawą działania tranzystora jednoelektronowego, tzn. takiego w którym liczbę przepływających elektronów możemy kontrolować bardzo precyzyjnie – z dokładnością do jednego elektronu. Kolejnym przykładem jest urządzenie zrobione z pojedynczej warstwy grafenu, w którym elektron zachowują się bardzo podobnie do pojedynczych porcji światła (foton), z tą jednak różnicą, że posiadają ładunek elektryczny. Również ciekawym zjawiskiem jest zmienny charakter przewodnictwa nanorurek węglowych, które mogą być zarówno metalem jak i półprzewodnikiem, a zależy to tylko od tego w jaki sposób nanorurka jest zwinięta.

Jedną z najbardziej interesujących nanostruktur ostatnich kilku lat jest grafen. Powodem tego zainteresowania są niezwykle własności tej pojedynczej warstwy węgla. Grafen jest doskonałym przewodnikiem elektrycznym i termicznym. Posiada unikalne własności optyczne i mechaniczne. Wszystko to powoduje, że prowadzone są intensywne prace nad zastosowaniem tego niedawno odkrytego dwuwymiarowego materiału w różnych dziedzinach nauki i techniki. Ostatnio, używając grafenu udało się skonstruować tranzystor pracujący z rekordową szybkością 300GHz. Dla porównania, procesory, które są w naszych komputerach pracują z szybkością co najwyżej kilku GHz. Grafen może być także używany jako najmniejsza i najbardziej dokładna na świecie waga. Służą do tego, tzw. rezonatory, czyli płatki grafenu zawieszane w powietrzu. Mogą one zważyć tak małe obiekty jak fuleren (czyli 60 atomów węgla), który waży ok. 1 zepto grama ( $10^{-21}$  grama). Ponadto, grafen może być używany w takiej postaci – jako super wytrzymały papier. Papier zrobiony z grafenu jest kilkanaście razy wytrzymalszy od stali i dwa razy od niej twardszy, mimo iż wygląda jak zwykły czarny papier.



Bardzo dużym zainteresowaniem cieszą się nanostruktury w medycynie. Prowadzi się badania nad nowymi lekami (w tym na AIDS) z wykorzystaniem nanostruktur. Bada się również techniki dostarczania leków do wybranych (chorych!) komórek. Planuje się również wykorzystanie tzw. nanorobotów do reparacji uszkodzonych komórek, do leczenia raka i jako implanty.

Już od jakiegoś czasu nanotechnologia stosowana jest w kosmetyce, pozwalając np. na uzyskanie różnego rodzaju kremów, które dopasowują się do skóry na poziomie molekularnym. W sklepach można dziś kupić kremy ochronne, przeciw opalacze, filtry UVi emulsje antybakteryjne. Wszystkie te specyfiki zawierają różnego rodzaju nanostruktury, poprawiające ich właściwości.

Na koniec warto zwrócić uwagę na perspektywy i przyszłość nanotechnologii. Rozwój nanonauk i nanotechnologii prowadzi do odkryć nowych zjawisk i materiałów, z których wiele już znalazło zastosowania a jeszcze więcej zostanie wdrożonych w niedalekiej przyszłości. Do 2015 roku 15% produktów na rynku będzie produkowane z udziałem nanotechnologii. Całkowite wydatki na nanotechnologie rosną na świecie w bardzo szybkim tempie. Ale co to oznacza dla młodych, przyszłych studentów nauk ścisłych? Otóż, jest to doskonała perspektywa ciekawej, rozwojowej i dobrze płatnej pracy w przyszłości.

### Słownik kluczowych pojęć

**Nano** – przedrostek jednostki miary o symbolu n oznaczający mnożnik 0,000 000 001 =  $10^{-9}$  (jedna miliardowa).

**Atom** - podstawowy składnik materii. Składa się z małego dodatnio naładowanego jądra o dużej gęstości i otaczającej go chmury elektronowej o ujemnym ładunku elektrycznym. Atomy mają rozmiary rzędu 0,1nm i masę rzędu  $10^{-26}$  kg.

**Nanonauka** - badanie zjawisk i manipulacja elementami materii na poziomie atomowym, molekularnym i makromolekularnym, gdzie właściwości materii różnią się w istotny sposób od właściwości w większych skalach wymiarowych.

**Nanotechnologia**- projektowanie i wytwarzanie struktur, których rozmiary są poniżej 100 nm, i które posiadają nowe własności wynikające z nanorozmiaru.

**Kropka kwantowa** - Nanometrycznej wielkości skupiska atomów tworzące bardzo mały kryształ pierwiastka lub związku chemicznego o rozmiarach mniejszych niż 10-100 nm.

**Nanorurka** - nanostruktura, mająca postać pustych w środku walców. Współcześnie najlepiej poznane są nanorurki węglowe, których ścianki zbudowane są ze zwiniętego grafenu (jednoatomowej warstwy węgla). Najcieńsze nanorurki węglowe mają średnicę rzędu jednego nanometra, a ich długość może być miliony razy większa.

**Grafen** - nanostruktura zbudowana z pojedynczej warstwy atomów węgla. Atomy węgla tworzą w grafenie płaską, praktycznie dwuwymiarową siatkę



o sześciokątnych oczkach, której struktura przypomina plaster miodu. Za odkrycie grafenu w 2010 roku przyznano nagrodę Nobla.

## 2. Ujęcie holistyczne

Nanotechnologia skupia w sobie wiele dziedzin nauki poczynając od matematyki poprzez fizykę, chemię aż po biologię a nawet medycynę. Poza tym niezwykle istotną rolę w nanotechnologii odgrywa inżynieria i technologia. Matematyka stosowana jest w nanotechnologii do opisu własności już istniejących nanostruktur oraz do przewidywania nowych własności lub obiektów. Połączenie fizyki, chemii oraz inżynierii pozwala na budowanie oraz charakteryzację takich nanoobjektów. Technologia pozwala na ulepszenie oraz wdrożenie potencjalnych pomysłów w życie. Natomiast, włączenie biologii i medycyny pozwalają na poszerzenie horyzontów z punktu widzenia zastosowań nanostruktur.

Ponadto okazuje się, że spora część z nas nie zdaje sobie sprawy, że nanotechnologia oraz nanostruktury otaczają nas w życiu codziennym już od wielu lat. Zastosowania nanostruktur można spotkać w wielu dziedzinach naszego życia codziennego, czego przykłady podane są na wykładzie.

## Literatura

1. Ed Regis. „Nanotechnologia. Narodziny nowej nauki, czyli świat cząsteczka po cząsteczce”, PWN
2. Robert Kelsall, Ian Hamley, Mark Geoghegan “Nanotechnologie”, PWN
3. [www.Nanonet.pl](http://www.Nanonet.pl)
4. [ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano\\_brochure\\_pl.pdf](ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano_brochure_pl.pdf)





## OPTYCZNE PODSTAWY NIEWIDZIALNOŚCI

*dr inż. Piotr Lesiak*

### 1. Opis wykładu

Jednym z najbardziej fundamentalnych zjawisk w optyce jest załamanie światła. Przy przechodzeniu pomiędzy różnymi ośrodkami światło załamuje się na skutek różnicy prędkości propagacji występujących pomiędzy nimi. Im większa różnica tym większy kąt pod jakim światło ulegnie załamaniu. Dla wszystkich znanych materiałów współczynnik załamania charakteryzuje się wartością dodatnią. Czy tak jest jednak zawsze?

W 1967 roku rosyjski fizyk Wiktor Veselago zaproponował istnienie materiałów charakteryzujących się ujemnym współczynnikiem załamania. Veselago wykazał, że to pozwala stworzyć całkowicie nowe zjawiska optyczne. Niemożność znalezienia takiego materiału w naturze uniemożliwiła eksperymentalne potwierdzenie tej teorii i była ona traktowana raczej jako ciekawostka, a nie jako prawda naukowa.

Jednakże w ostatnich latach wszystko się zmieniło i materiały (tzw. metamateriały) o ujemnym współczynniku załamania stały się tematem wielu spotkań, konferencji i debat naukowych. W 2000 roku Masaya Notomi z NTT Basic Research Laboratories w Japonii pokazał, że istnieje możliwość zaobserwowania ujemnego współczynnika załamania w kryształach fonicznych. Dodatkowo w tym samym roku Jon Pendry z Imperial College w Londynie wykazał, że materiały o ujemnym współczynniku załamania mogą być użyte do budowy soczewek bezdyfrakcyjnych, mogących zobrazować obiekty o wielkości  $1/6$  długości fali. Takie materiały nie powstają samoistnie w naturze, dlatego naukowcy pracują nad stworzeniem takiego materiału. Udało się to, jak na razie, jedynie dla mikrofal.

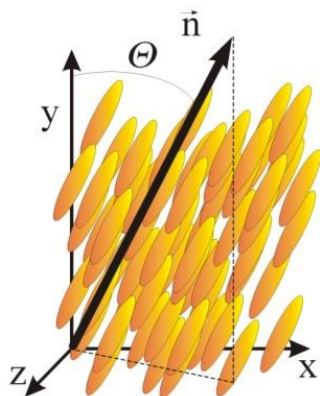
W warunkach spotykanych w rzeczywistym świecie światło (i inne fale elektromagnetyczne) rozchodzi się z określoną prędkością - zawsze mniejszą niż w próżni. Spowolnienie światła opisywane jest poprzez współczynnik załamania danego materiału, dla próżni  $n = 1$ , dla innych materiałów jest zwykle większy. W metamateriale światło zachowuje się w sposób sprzeczny z naszą dotychczasową wiedzą z dziedziny optyki. Wynika to stąd, że jeśli przenikalność dielektryczna  $\epsilon$  i przenikalność magnetyczna  $\mu$  są ujemne to współczynnik załamania  $n$  także musi być ujemny [2]. A zatem mamy ośrodek o ujemnym współczynniku załamania, określanym w literaturze również jako materiał lewoskrętny (z ang. left handed material). Nazwa ta wywodzi się z faktu, że w materiale tym indukowane pole magnetyczne ma zwrot nie jak w spotykanych dotąd eksperymentach – zgodnie



z regułą prawej dłoni ale lewej. Ujemna wartość  $\epsilon$  lub  $\mu$  oznacza, że elektrony, które są wewnątrz ośrodka, poruszają się w przeciwną stronę niż zwrot działającej na nie siły wytworzonej przez pole elektryczne i magnetyczne.

Codziennie spotykamy się z sytuacjami, w których światło w wyraźny sposób tworzy proste promienie tak, jak w przypadku światła latarki w nocy czy promieni słonecznych przechodzących przez drzewo wokół którego unosi się mgła. Optyka opisująca te zjawiska wykorzystuje proste zależności geometryczne i stąd jej nazwa optyka geometryczna. Zdefiniujmy zatem pojęcie promienia światła jako linii, po której przepływa energia. Jednocześnie promień światła to pojęcie dość abstrakcyjne, gdyż nawet wiązka lasera, która ułatwia wyobrażenie sobie wielu efektów optycznych, jest tak naprawdę złożona z wielu równoległych wiązek. Kątem załamania nazywa się kąt pomiędzy promieniem załamanym a normalną do powierzchni w punkcie, w którym pada promień. Przechodząc z ośrodka 1 do ośrodka 2 światło zmienia kierunek rozchodzenia się na granicy między tymi ośrodkami, przy czym promień padający, załamany i normalna do granicy wystawiona w punkcie padania leżą w jednej płaszczyźnie. W metamateriałach załamanie światła zachodzi w taki sposób, że promień omija płynnie przedmiot powodując brak cienia geometrycznego, brak odbicia od przedmiotu – słowem przedmiot jest niewidzialny.

Głównym problemem do pokonania jest znalezienie takiego materiału. Większość znanych i badanych dotychczas materiałów charakteryzuje się dodatnimi współczynnikami przenikalności, a co za tym idzie dodatnim współczynnikiem załamania. Jednak kilkadziesiąt lat po pierwszej teorii Veselago okazało się, że takie materiały można wytworzyć sztucznie w laboratorium. Dokładne wytłumaczenie fenomenu metamateriałów można znaleźć w pozycjach [1-3].



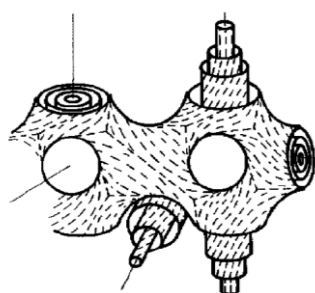
*Ustawienie molekuł ciekłokrystalicznych w nematyku.*

*Kąt  $\Theta$  jest kątem pomiędzy liniową polaryzacją światła wejściowego a дирекtozem*

Jednym z potencjalnych materiałów mogących się charakteryzować ujemnym współczynnikiem załamania dla światła widzialnego są ciekłe kryształy. Zwykle materia występuje w trzech stanach: stałym, ciekłym i gazowym. Jednakże są materiały których nie można zaliczyć do żadnej z tych grup. Ciekłe kryształy nie są właściwie ani ciekłe ani stałe. Fizycznie są obserwowane jako ciecz ale posiadają strukturę periodyczną, charakterystyczną dla kryształów. Ciekłe kryształy są substancjami zbudowanymi głównie z prętopodobnych molekuł o dużej anizotropii fizycznej. Ten wydłużony kształt molekuł wskutek występowania oddziaływań międzymolekularnych van der Waalsa (głównie typu dyspersyjnego) jest odpowiedzialny za równoległe długozasięgowe porządkowanie się molekuł w stosunku do siebie. Średni kierunek uporządkowania molekuł ciekłokrystalicznych w danym obszarze określa

bezwymiarowy „wektor” jednostkowy  $\vec{n}$  zwany *direktorem*. Nematyczne ciekłe kryształy (gr. *nema* - nić) są najprostszymi strukturami mezomorficznymi, w których oprócz równoległego uporządkowania długich osi żadne inne uporządkowanie nie występuje. W tych strukturach środki ciężkości molekuł rozmieszczone są zupełnie chaotycznie, a ograniczenia ruchu molekuł wynikają z tego, że muszą one zachować pewien stopień równoległości w stosunku do siebie. Jest to więc uporządkowanie typu orientacyjnego, w którym molekuły mogą się przemieszczać we wszystkich trzech kierunkach i mogą się obracać swobodnie wzdłuż swoich długich osi.

Do grupy nematyków zalicza się ostatnio ciekłe kryształy cholesteryczne zwane również nematykami chiralnymi. Charakteryzują się one strukturą helikoidalną: długie osie molekuł leżą w warstwach nematycznych, w których ustawione są niemal równoległe do siebie, a ich środki ciężkości rozmieszczone są przypadkowo. Direktory sąsiednich warstw skręcone są wzajemnie względem siebie o niewielki kąt związany z wielkością oddziaływań międzymolekularnych wynikających z istnienia asymetrii w budowie chemicznej molekuł. Direktor w próbce nematyka chiralnego podlega obrotowi przestrzennemu wzdłuż osi prostopadłej do równoległych do siebie warstw nematycznych. W ten sposób powstaje struktura helikoidalna (śrubowa), której skok - odległość warstw pomiędzy którymi direktor dokona obrotu o  $2\pi$  - zależy od rodzaju materiału i mieści się w granicach 0,2-50  $\mu\text{m}$ .



Geometryczny model przedstawiający niebieską fazę.

Jedną z naturalnych struktur cholesteryka jest tzw. niebieska faza (ang.: blue phases), która zbudowana jest z prętów podwójnie skręconego cholesteryka. Kierunek ułożenia molekuł ciekłokrystalicznych zmienia się od planarnego w środku pręta (direktor równoległy do osi podłużnej pręta) do obróconego o kąt 90 na jego brzegu (direktor prostopadły do osi podłużnej pręta). Pręty te są ułożone w kubiczną strukturę przypominającą stos drewna. Struktura ta jest trójwymiarowym kryształem fotonicznym, którego parametry można zmieniać w łatwy sposób poprzez np. temperaturę.

Jedną z „najdziwniejszych” własności metamateriałów jest zdolność do charakterystycznego skupiania światła. Skupianie światła odbywa się bez aberracji i wszystkie promienie wychodzące ze źródła są dwukrotnie skupiane – raz w materiale i ponownie poza nim. Soczewka zbudowana z takiego metamateriału charakteryzuje się zerową aberracją i nie ma ograniczeń dyfrakcyjnych, powinna ogniskować zarówno pole dalekie jak i bliskie (J. Pendry) jest więc bez porównania lepsza niż stosowane obecnie zwykłe soczewki i zwierciadła. Taka soczewka nazwana została supersoczewką. Okazuje się, że nawet najlepiej wykonana supersoczewka ma pewną określoną zdolność rozdzielczą ograniczoną przez jakość metamateriału. Najlepsze parametry uzyskuje się wybierając materiał o  $\epsilon = -1$  i  $\mu = -1$ .

Jeszcze niedawno naukowcy twierdzili, iż wykonanie soczewki bezaberracyjnej i obrazującej jednocześnie pole dalekie i bliskie jest nieosiągalne. Skoro i ta trudność została pokonana to czemu nie mówić o możliwej niewidzialności? Zwłaszcza, iż ostatnie przewidywania teoretyczne i badania doświadczalne nie zaprzeczają temu.

Czasopismo naukowe Science zamieściło niedawno dwie prace brytyjskich naukowców na temat niewidzialności. Autorzy pracujący niezależnie nad tym problemem zgadzają się, że trik polega tylko na „dostrojeniu” struktury materiału do długości fali.

A zatem stworzenie peleryny niewidki już wkrótce może zostać osiągnięte.

Najprawdopodobniej jednak peleryna będzie mogła zagwarantować niewidzialność związaną z jednym tylko typem fal. Niewidzialność działa jednak w obie strony. Osoba schowana, aby „widzieć”, będzie musiała użyć noktowizora, sonaru lub detektora mikrofal.

Cała przestrzeń pokryta tak przygotowanym materiałem nie będzie istnieć dla promieniowania o określonej częstotliwości. Promienie nie wnikną do środka, prześlizgną się po ukrytym człowieku i nie pozostawią nawet cienia. Wszystko pod peleryną będzie tym samym osłonięte przed oddziaływaniem z zewnątrz. Można w ten sposób stworzyć zabezpieczenia przed szkodliwym promieniowaniem albo zapewnić sobie doskonały kamuflaż – „niewidzialność”.

Takimi technologiami interesuje się między innymi wojsko. Mogą one być również wykorzystane w przemyśle, telekomunikacji, do budowy aparatury naukowej kolejnej generacji, a także w dziedzinie ROZRYWKI.

Oczywiście do niewidzialności jeszcze długa droga. Niemniej jednak niespotykane dotąd własności metamateriałów są niezwykle obiecujące i dają pole do popisu wielu zespołom badawczym z całego świata. A jak wiadomo im więcej zespołów, tym więcej pomysłów, im więcej pomysłów tym większe prawdopodobieństwo ich realizacji.

### Słownik kluczowych pojęć

**Kryształ fotoniczny** - materiał charakteryzujący się periodycznym zaburzeniem współczynnika załamania, który selektywnie odbija jedną długość fali spełniającą warunek odbicia Bragga (warunek Bragga wiąże geometrię kryształu z długością fali padającego promieniowania i kątem pod którym obserwowane jest interferencyjne maksimum)

**Metamateriał** - materiał obdarzony ujemnym współczynnikiem załamania, a więc zachowujący się sprzecznie z dotychczasową wiedzą z dziedziny optyki. Materiał pozwalający na takie kierowanie promieniami świetlnymi aby przedmiot stał się niewidzialny tj. promień omijał go nie ulegając odbiciu i nie powodując powstania cienia geometrycznego.



### Literatura

1. D.R. Smith, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire, "Metamaterials and negative refractive index," *Science*, 305, 788 – 792 (2004)
2. J. B. Pendry, "Negative refraction", *Contemporary Phys.*, 45, 191-202 (2004)
3. J. B. Pendry, "Manipulating the near field with metamaterials", *Opt.&Phot. News*, Septemeber 2004
4. J. B. Pendry, D. R. Smith, "Reversing light: Negative refraction", *Phys. Today*, December 2003





# CHEMIA

---

Projekt współfinansowany z Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Mazowiecki Kurator Oświaty  
Al. Niepodległości 22, 00-028 Warszawa



WYDZIAŁ INŻYNIERIA WARSZAWY  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## „NIE ŚWIĘCI GARNKI LEPIĄ...”

**Prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran**  
**Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej**  
**Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki**

Już sam tytuł wykładu wygłoszonego w ramach projektu „Szukając Einsteina-Akademia Umysłów Ścisłych” nawiązuje bezpośrednio do dwóch zagadnień a mianowicie do rozpowszechnionego obecnie wśród młodzieży szkół średnich poglądu, że studia inżynierskie są bardzo trudne, a ich studiowanie wymaga wielu wyrzeczeń oraz do szeroko rozumianej technologii ceramiki. Studia inżynierskie mogą być nie tylko pasjonujące, ale także „łatwe” pod warunkiem, iż zrozumiemy podstawy teoretyczne danej gałęzi nauki a po drugie zainteresujemy się danym zagadnieniem. Jeśli chodzi o nawiązanie w tytule wykładu do ceramiki, to trzeba rozumieć to jako nawiązanie do tradycji technologii ceramiki sięgającej czasów prehistorycznych, gdy otrzymywanie wyrobów ceramicznych z gliny polegało na wykorzystaniu właściwości plastycznych surowców ilastych. Obecnie terminem ceramika określa się wszystkie materiały nieorganiczne i niemetaliczne, które otrzymane zostały w wyniku procesu ceramicznego polegającego na tym, że drobnoziarniste proszki ceramiczne formuje się w żądany kształt i kształt ten utrwała się w procesie wypalania w wysokiej temperaturze zależnej przede wszystkim od rodzaju proszku ceramicznego, jego uziarnienia, dodatków ułatwiających spiekanie, itp. Temperatura wypalania tworzyw ceramicznych waha się na ogół w zakresie 900-2200 °C.

Ceramikę do początku XX wieku można traktować jako rodzaj wyspecjalizowanego rzemiosła, z uwagi na fakt, iż w procesie technologicznym wykorzystywała głównie surowce mineralne o skomplikowanym składzie i budowie chemicznej takie jak gliny, kaoliny czy piaski kwarcowe. W owym czasie nie znano przecież jeszcze wielu zaawansowanych metod badawczych takich jak spektroskopia w podczerwieni, magnetyczny rezonans jądrowy czy też badania z udziałem skaningowej czy transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Szczególnie szybki rozwój nowoczesnej ceramiki nastąpił już w czasie II wojny światowej a w szczególności pod koniec lat 50-tych XX wieku, gdy rozpoczęła się era podboju kosmosu i wyścig zbrojeń. Nie byłoby to możliwe bez nowoczesnych materiałów ceramicznych o odpowiedniej odporności termicznej i chemicznej oraz odpowiednich parametrach elektrycznych, magnetycznych czy dielektrycznych.

Obecnie do wyrobów przemysłu ceramicznego zalicza się nie tylko wyroby do których zaliczamy wyroby tzw. ceramiki tradycyjnej (cegły, dachówki, wyroby



kamionkowe, itp.), ale także następujące rodzaje wyrobów lub produktów, a mianowicie:

1. ceramikę szlachetną (porcelana, porcelit, fajnas);
2. ceramikę budowlaną (cegły, pustaki ceramiczne, dachówki, kształtki kominowe, płytki ściennie i podłogowe, itp.);
3. ceramikę ogniotrwałą, czyli ceramikę odporną na działanie wysokich temperatur (powyżej 1500 °C), bez których niemożliwy byłby wytop żelaza, stali i innych metali nieżelaznych;
4. materiały wiążące (cement, wapno, gips);
5. szkło i dewitryfikasty (okienne, użytkowe, samochodowe, budowlane, optyczne, itp.);
6. emalie (warstwy ceramiczne nakładane na metale, zabezpieczające wyroby przed korozją, ścieraniem i nadające emaliowanym wyrobom nowe właściwości (wanny emaliowane, garnki, Kuchenki, itp.);
7. materiały ściernie (z elektrokorundu, węgla krzemowego, itp.) służące do obróbki metali, szlifowania i polerowania marmurów, granitów i innych materiałów;
8. ceramikę konstrukcyjną wytwarzaną głównie z  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  (tzw. stal ceramiczna),  $Si_3N_4$ ,  $AlN$  i  $SiC$ ;
9. ceramikę funkcjonalną (ceramika elektroniczna, elektrotechniczna, magnetyczna, piezoelektryczna, jądrowa, kosmiczna, bioceramika);
10. nanoceramikę (tworzywa ceramiczne w których wielkość ziarna po procesie spiekania wynosi poniżej 100 nm).

Jak widać z przedstawionego powyżej przeglądu materiałów wytwarzanych przez szeroko rozumiany przemysł ceramiczny jest to przemysł, który wytwarza olbrzymią ilość półproduktów i wyrobów bez których nie można sobie wyobrazić funkcjonowania kraju i każdego indywidualnego człowieka. Panujące wśród części społeczeństwa średniowieczne wyobrażenie, iż ceramika to tylko cegła i garnki ceramiczne jest całkowicie błędne i świadczy nie tylko o braku tych zagadnień w programie szkoły średniej, ale także o tym, iż media poświęcają tym zagadnieniom bardzo mało czasu. Podkreślenia wymaga, iż w budżetach najbardziej rozwiniętych krajów świata, na badania naukowe związane z nowymi materiałami na materiały ceramiczne przeznaczają się obecnie najwięcej środków.

Proces technologiczny otrzymywania wyrobów ceramicznych można podzielić na trzy główne etapy:

- etap otrzymywania surowców ceramicznych;
- etap formowania wyrobu do kształtu najbardziej zbliżonego do wyrobu końcowego, który chcemy uzyskać po procesie spiekania;
- etap wypalania, który polega na podgrzaniu uformowanego wyrobu do określonej temperatury, przetrzymania tego wyrobu w tej temperaturze przez czas niezbędny do nadania wyrobowi określonej gęstości, mikrostruktury

i wytrzymałości mechanicznej (spiekanie) oraz wystudzenia wyrobu do temperatury pokojowej. Szybkość ogrzewania, temperatura spiekania oraz szybkość studzenia (krzywa wypalania) zależne są od wielu czynników (rodzaj surowca, wielkość wyrobu pożądana mikrostruktura, właściwości mechaniczne, właściwości magnetyczne, dielektryczne, itp.).

O ile jeszcze do początku XVIII wieku w technologii ceramiki używano surowców mineralnych albo po bezpośrednim ich wydobywaniu ze złoża albo surowce te uszlachetniano fizycznie np. poprzez sedymentację. Rzadko wówczas stosowane inne metody uszlachetniania, np. prażenie, ługowanie zanieczyszczeń. Obecnie do syntezy proszków ceramicznych, z których otrzymywane są następnie zaawansowane tworzywa ceramiczne wykorzystywane są metody chemiczne zarówno nisko- jak i wysokotemperaturowe. Dotyczy to w szczególności azotków, węglików, borków, spineli, itp. Coraz szerzej wykorzystywane są także związki metaloorganiczne, np. tytanu, glinu, cynku, itp. W procesie otrzymywania proszków ceramicznych wiodącą rolę odgrywa więc szeroko rozumiana chemia. Chemia jest podstawą na bazie której można projektować materiały, w tym w szczególności materiały ceramiczne. Tylko takie rozumienie ceramiki pozwala na projektowanie i otrzymywanie nowoczesnych materiałów takich jak nadprzewodniki ceramiczne, materiały dla ogniw paliwowych, anteny nowej generacji, materiały dla nowych źródeł światła, itp.

Szczególne jest miejsce chemii w szeroko rozumianym formowaniu tworzyw ceramicznych. O ile wykorzystując różnego rodzaju surowce ilaste (gliny, kaoliny) do nadania tym surowcom właściwości plastycznych wystarczy woda, umożliwiającą formowanie wyrobów np. metodą wytłaczania z pasma (cegły, cegły kratówki, pustaki stropowe, dachówki, rurki drenarskie, itp.), to formowanie z tzw. surowców nieelastycznych (tlenki, azotki, węgliki, borki) wymaga dodatku odpowiednich spoiw organicznych, które są polimerami o odpowiedniej budowie chemicznej, masie cząsteczkowej, stopniu hydrolizy czy właściwościach amfifilowych. Polimery te nadają odpowiednie właściwości reologiczne formowanym proszkom, zmniejszając jednocześnie siły tarcia nie tylko pomiędzy ziarnami proszku ceramicznego, ale także pomiędzy proszkiem a matrycą formy. Pozwala to uzyskać wyrób nie tylko o odpowiedniej gęstości i wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym (przed procesem spiekania), ale także o wysokiej jednorodności zagęszczenia. Umożliwia to otrzymanie wyrobów o odpowiedniej gęstości i wysokiej wytrzymałości mechanicznej, także po procesie spiekania. Dodatki polimerowe, pomimo iż ulegają rozkładowi termicznemu podczas procesu wypalania odgrywają bardzo istotną rolę w technologii współczesnych tworzyw organicznych. Im mniejszy jest dodatek takiego polimeru tym mniej gazów wydzieli się podczas procesu wypalania tym także wyższa jest gęstość wyrobu po procesie spiekania.

Aby możliwe było jednorodne rozprowadzenie polimeru w formowanej masie konieczne jest rozpuszczenie tego polimeru w rozpuszczalniku. Najlepiej,



najtańszym i najchętniej stosowanym rozpuszczalnikiem jest oczywiście woda. Z tego powodu najczęściej stosowanymi w technologii ceramiki polimerami są polimery wodorozpuszczalne takie jak poli(alkohol winylowy) czy metylceluloza. Jednak wysoka lepkość i stosunkowo niskie masy cząsteczkowe takich polimerów uniemożliwiają uzyskanie kształtek o wysokiej gęstości i wytrzymałości mechanicznej w stanie surowym. Z tego powodu coraz częściej stosuje się tzw. wodorozcieńczalne spoiwa polimerowe będące dyspersjami hydrofobowych lub amfifilowych polimerów w wodzie. Stosowanie takich dyspersji o odpowiedniej budowie chemicznej, masie cząsteczkowej i wielkości cząstek umożliwia uzyskanie kształtek o znacznie lepszych parametrach w porównaniu do kształtek otrzymywanych z udziałem powszechnie stosowanych spoiw wodorozpuszczalnych. Polimery tego typu stosowane są powszechnie w takich metodach formowania jak prasowanie jednoosiowe i izostatyczne, wytłaczanie z pasma, wtrysk ceramiki, odlewanie z gęstwy czy w odlewaniu folii ceramicznych metodą „tape casting”.

W technologii zaawansowanych tworzy ceramicznych bardzo istotne jest formowanie wyrobów o skomplikowanym kształcie. Dotyczy to wielu wyrobów wykorzystywanych w przemyśle kosmicznym, obronnym, motoryzacyjnym i innych. Wymaga to opracowania takich metod formowania, aby możliwe było praktycznie uzyskanie po procesie spiekania wyrobu nie wymagającego dodatkowej obróbki mechanicznej. Obróbka taka jest bardzo kosztowna i wymaga stosowania najczęściej diamentowych narzędzi. Do początku lat 90-tych XX wieku wyroby o skomplikowanym kształcie formowano albo metoda odlewania w porowatych formach gipsowych albo metodą wtrysku proszku ceramicznego z odpowiednio dobraną kompozycją termoplastycznych tworzyw polimerowych. Metody te uniemożliwiają otrzymanie zarówno kształtek o dużych rozmiarach lub nie zapewniają otrzymanie wyrobów o wysokiej jednorodności zagęszczenia. Na początku lat 90-tych XX wieku opracowano nową metodę otrzymywania wyrobów ceramicznych o skomplikowanym kształcie. Metoda ta nazywana jest metodą odlewania żelowego i obecnie powszechnie nazywana jest z ang. **metoda gelcasting**.

### **Gelcasting**

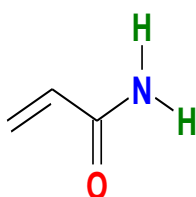
Jest to kombinacja tradycyjnej metody formowania materiałów ceramicznych z gęstw odlewniczych w połączeniu z reakcją polimeryzacji. Została ona opatentowana w 1991 roku w USA. Pierwsze opublikowane prace nad wykorzystaniem metody „gelcasting” w technologii ceramiki pojawiły się w 1990 roku. Wówczas to zespół naukowy pod kierunkiem M. A. Janney`a oraz O.O.Omatete z Oak Ridge National Laboratory wykorzystał ideę polimeryzacji „in situ” w formowaniu tworzyw ceramicznych. We wstępnych pracach skupiono się na formowaniu wyrobów odznaczających się niewielkimi rozmiarami i o skomplikowanym kształcie. Głównym powodem do poszukiwania nowej metody





formowania były pewne niedostatki ówczesnie wykorzystywanych metod tj. tradycyjnego formowania z mas lejnych z wykorzystaniem porowatych form gipsowych oraz metody wtrysku ciśnieniowego do produkcji elementów ceramicznych. W roku 1987 Mark Janney i Ogbemi Omatete rozpoczęli wstępne prace nad doбором monomerów organicznych, które zapewniłyby odpowiedni przebieg procesu formowania. W trakcie badań przetestowano blisko 150 różnego typu substancji. Efektem prac było wytypowanie akryloamidu, który wcześniej z dużym powodzeniem wykorzystywany był przez biologów do uzyskiwania specjalnych żeli w badaniach DNA. Związek ten, po przeprowadzeniu reakcji polimeryzacji wewnątrz masy lejnej, pozwalał na otrzymywanie sztywnego i wytrzymałego mechanicznie odlewu ceramicznego.

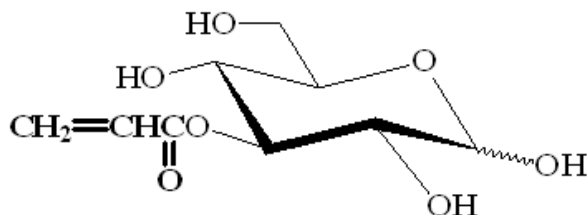
Akryloamid to amid kwasu akrylowego o wzorze:



Jest on podstawowym i powszechnie stosowanym w technologii ceramiki monomerem podczas formowania wyrobów ceramicznych metodą gelcasting. Stosując akryloamid można uzyskać kształtki o bardzo dobrych właściwościach. Niestety jest on substancją silnie toksyczną o działaniu rakotwórczym. Dodatkowo, w cząsteczce akryloamidu obecny jest atom azotu. Podczas wypalania polimeru powstałego z tego monomeru tworzyć się będą tlenki azotu, co ma wpływ za zanieczyszczenie atmosfery. Z tego powodu monomer ten zaczęto zastępować innymi monomerami jak np. akrylanem 2-hydroksyetylu, czy metakrylanem 2-hydroksyetylu.

W Zakładzie Technologii Nieorganicznej i Ceramiki przy współpracy z Katedrą Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej opracowano nowy, o niskim stopniu toksyczności, wodorozpuszczalny monomer zawierający w cząsteczce dwie grupy hydroksylowe a mianowicie monoakrylan glicerolu jak również serię nowych monomerów będących pochodnymi monosacharydów takich jak fruktoza, glukoza, galaktoza czy sacharoza. Monomery te zawierają kilka grup wodorotlenowych co nie wymaga stosowania dodatkowych środków sieciujących a jednocześnie monomery te mogą spełniać rolę środków upłynniających nanoproszku tlenku glinu. Przykładowy wzór chemiczny monomeru będącego pochodną glukozy przedstawiono na rys. 1.

Rys. 1. Wzór chemiczny 3-O-akryloilo-D-glukozy zsyntezowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej [1].



Kolejną dziedziną, która powstała w połowie lat 90-tych XX wieku to nanotechnologia w tym nanoceramika. Aby zrozumieć, dlaczego nanotechnologia jest bramą do przyszłości i skąd wynikają jej nadzwyczajne zalety należy najpierw zdefiniować, czym jest nanotechnologia i nanomateriał. Istnieje wiele różnych definicji tych pojęć, ale niezależnie od celu tworzenia definicji, głównym kryterium jest umownie wytyczona granica wymiarowa od 0,1 do 100nm. Podkreślane jest także pojawienie się nowych możliwości technologicznych wynikających ze zmniejszenia wymiarów, sposoby osiągania nanoskali, projektowanie i produkcja w nanoskali oraz ujmowana jest specyfika zjawisk fizykochemicznych zachodzących na poziomie atomowym i molekularnym. Podstawowym problemem w wykorzystaniu nanoproszków ceramicznych otrzymanywanych przecież już przez chemików bardzo dawno jest ich aglomeracja. Aglomeracja jest zjawiskiem samorzutnym wynikającym z dążenia dowolnego układu do minimum energii w tym energii powierzchniowej. Formowanie z wykorzystaniem takich zaglomerowanych proszków ceramicznych nie pozwala na otrzymanie po procesie spiekania nanomateriału ceramicznego, w którym ziarna spieku są poniżej 100 nm. Wynika to z faktu, iż najpierw zanikać będą pory pomiędzy ziarnami w aglomeracie prowadząc do powstania dużych ziaren o wielkości aglomeratów i z dużymi porami pomiędzy aglomeratami proszku. Taki materiał jest bardzo trudno zagęścić. Zagęszczenie jest oczywiście możliwe, jednak podwyższenie temperatury lub wydłużenie czasu spiekania prowadzi do wzrostu wielkości ziarna w spieku co oczywiście prowadzi do utraty specyficznych właściwości materiału związanego z rozmiarem nano. Stąd bardzo duże zaangażowanie instytutów naukowych całego świata deaglomeracją nanoproszków ceramicznych w tym polskich [ 2].

Kolejną wielką grupą materiałów, których intensywny rozwój zawdzięczamy ostatnim dziesięcioleciom to kompozyty. Kompozytami nazywamy materiały utworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma właściwości lepsze i (lub) właściwości nowe (dodatkowe) w stosunku do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości. Spośród bardzo intensywnie badanych kompozytów na szczególną uwagę zasługują kompozyty ceramika-polimer, ceramika – metal oraz kompozyty typu ceramika-ceramika. Tego typu materiały coraz powszechniej stosowane są w motoryzacji, lotnictwie, medycynie (np. kompozyty stomatologiczne do wypełniania ubytków zębowych).



## CHEMIA DLA OPORNYCH – IGRANIE Z OGNIEM

*dr inż. Z. Dolecki*

W tym wykładzie chcę uzmysłowić słuchaczom, że wszystko co materialne składa się z „chemii”. Jest to banalnie oczywiste, ale rzadko uświadamiane sobie w życiu codziennym. W publicznym przekazie dominuje „chemia” jako coś szkodliwego, czego należałoby się pozbyć. Chcę pokazać jak myląca może być taka informacja. Pragnę też przekonać, że rzetelna wiedza chemiczna umożliwia pogodzenie chemii i rzetelnej ekologii.

Osobnym zagadnieniem jest wpływ technologii chemicznych na rozwój cywilizacji. Przedstawiam proces spalania, którego opanowanie – moim zdaniem - decydowało o rozwoju ludzkiej cywilizacji. Warto zwrócić uwagę, że procesom chemicznym towarzyszą procesy fizyczne i to dopiero umożliwia praktyczne zastosowanie. A zaczęło się od tego, że promieniowanie cieplne i świetlne towarzyszące procesowi spalania ogrzewało i rozjaśniało wnętrza jaskini.

W wielkim skrócie pokazuję też jak poznawanie procesu spalania prowadziło od prostych zastosowań, przez alchemię, do chemii jako nauki. I jak, mimo dzisiejszej wiedzy, wiele naszych obyczajów związanych jest z prehistoryczną mistyką ognia.

Czy zdajecie sobie sprawę czym jest dla nas chemia? Czy to utrapiony przedmiot w szkole, czy złowroga siła niszcząca środowisko, coś co jest nam obce i nieprzyjazne? Tak często słyszymy: to jest zdrowe bo nie ma w tym chemii.

Pomyślcie. Cała materialna rzeczywistość tego świata składa się wyłącznie ze związków chemicznych. My też. Nasze ciało składa się ze związków chemicznych, a aktywność tego ciała realizowana jest przez reakcje chemiczne. Również aktywność intelektualna. Reakcje chemiczne generują impulsy elektryczne (fizyka się kłania), które uruchamiają związki chemiczne realizujące połączenia neuronów. Tak powstają myśli, uczucia i działania.

Ale zacznijmy od początku. Jak powstało życie? W prehistorycznych czasach, w płytkich, ciepłych morzach, w wyniku wyładowań elektrycznych, powstawały różne związki chemiczne, w tym związki węgla, azotu i wodoru. Czy wynika to z woli Stwórcy, czy z praw Natury te pierwotne białka tworzyły łańcuchy, które mogły powielać swoją strukturę. Tak rozpoczął się proces tworzenia życia, w którym poprzez prawa ewolucji, kształtowały się formy najlepiej przystosowane do środowiska.

Po wielu epokach jednym z czynników presji ewolucyjnej były pożary, powstające w wyniku wyładowań atmosferycznych i erupcji wulkanów. Ta chemiczna reakcja spalania wzbudzała popłoch wśród istot żywych. Te z nich, które nie bały się chemii, nie uciekły, poznały istotę zjawiska i zaczęły wykorzystywać do własnych potrzeb. Ciepło i światło powstające w reakcji spalania dawało bezpieczeństwo



i wygodę, a co najważniejsze ogromną ilość energii. Ta energia pozwalała na tworzenie nowych technologii i budowę cywilizacji. Być może w ten sposób powstałi ludzie. Do dziś większość energii używanej przez nas pochodzi z reakcji spalania.

Jeżeli rozejrzemy się dookoła nie znajdziemy prawdopodobnie żadnej rzeczy zrobionej przez człowieka, która nie byłaby w całości lub części wytworzona w technologicznym procesie chemicznym. Dom w znacznej części zbudowany jest z betonu. Cement otrzymany w reakcji chemicznej, twardnieje w innej reakcji tworząc beton. Dla wzmocnienia konstrukcji w betonie są pręty z żelaza otrzymanego w reakcji chemicznej w hucie. Drewniane meble są klejone i lakierowane syntetycznymi materiałami. Nasze leki, kosmetyki i środki czystości powstają w fabrykach chemicznych. Nasze ubrania, a także obudowy komputerów i innych sprzętów elektronicznych zrobione są z tworzyw sztucznych. Można tak w nieskończoność.

Jest nas na świecie wiele. Gdyby nie nawozy sztuczne, chemiczne środki ochrony roślin i konserwanty ziemia nie byłaby w stanie wyżywić nas wszystkich. Gdyby nie syntetyczne leki i środki higieny życie byłoby znacznie krótsze. Jeśli słyszymy, że życie zgodne z naturą jest zdrowsze i lepsze to porównajmy Indian z puszczy amazońskiej i obywateli USA. Dlaczego średni okres życia w nasyconej chemią cywilizacji jest znacznie dłuższy? Gdyby cofnięto nas do pozbawionej cywilizacji pierwotnej puszczy niewielu z nas by przeżyło. Bylibyśmy chorzy, głodni i słabi i z pewnością zaczęlibyśmy rozpalać ogniska i ponownie tworzyć to co dziś wielu ocenia tak krytycznie.

Czy wobec tego chemia i technologie chemiczne to wyłącznie niedoceniane dobrodziejstwo? Nie! Przedstawiłem jak potężne jest to narzędzie. Potężne narzędzie w nieodpowiednich rękach może poczynić niewyobrażalne szkody. Mogą używać go ludzie, dla których doraźny zysk jest wartością nadrzędną lub ludzie nie znający chemii lub co gorsza ludzie łączący obie te cechy.

Pani zbierająca truskawki bezpośrednio po chemicznym oprysku zapytana czy nie boi się ich jeść, odpowiada: to nie do jedzenia, to na sprzedaż. Pan redaktor dzwoni żeby dowiedzieć się o szkodliwości azbestu. Trudno nam się porozumieć więc zapraszam na spotkanie. Niestety pan redaktor nie ma czasu. Zapytany mówi, że z wykształcenia jest muzykologiem. Artykuł ukazał się nazajutrz.

Uczmy się chemii i bądźmy uczciwymi ludźmi, a wytwarzanie i używanie związków chemicznych nie będzie zagrożeniem.

Jak łatwo można manipulować opinią pokażę na przykładzie, który zainspirował żart znaleziony w internecie:

### **DHMO zagraża**

Władze starają się nie dopuścić do opinii publicznej faktu zagrożenia jakie stwarza substancja DHMO (dihydromonooxide). A przecież jest ona wysoce szkodliwa dla ludzi. W przypadku spożycia działa moczopędnie, przy przedawkowaniu może powodować torsje, a nawet śmierć (w Polsce kilkaset osób



rocznie). Przeprowadzone ostatnio badania wykazują, że DHMO znajduje się w większości produktów żywnościowych, szczególnie w owocach i warzywach, a także w mleku. Jakby tego było mało DHMO powoduje niekiedy znaczne zniszczenia w środowisku naturalnym, szczególnie w dolinach rzek. Jest też składnikiem kwaśnych deszczy. Ostatnio obecność DHMO przyczyniła się pośrednio do awarii elektrowni atomowej w Japonii. Mimo tych faktów rząd prowadzi prace nad magazynowaniem i przetwarzaniem DHMO (np. w Warszawie w okolicach ulicy Filtrowej). Trzeba z tym skończyć. Jeśli nie zaprotestujemy dziś, jutro może być za późno. Przyjdź w sobotę o 14 na pikietę przed Sejmem.

W tym apelu, oprócz pikiety, wszystko jest prawdziwe. Angielska nazwa oznacza wodę ( $H_2O$ ). Nie dodano tylko, że bez wody życie nie jest możliwe.

A jak wyglądają poważne doniesienia prasowe, (Polityka 24/2011 w związku z bakteryjnym zatruciem warzyw) - „*Żeby nie używać chemii w gospodarstwach ekologicznych stosuje się nawozy naturalne, które – jak się okazuje – mogą być dla naszego zdrowia **jeszcze większym zagrożeniem***”. Czy dużo większym zagrożeniem nie jest brak żywności, który niewątpliwie nastąpiłby po wyeliminowaniu zagrożeń wymienionych w tym artykule.

W Polsce codziennie ginie w wypadkach drogowych ok. 10 osób, a jeszcze więcej odnosi rany. To realne i duże zagrożenie. Nikt jednak nie namawia do zamiany samochodów na bezpieczniejsze i bardziej ekologiczne pojazdy konne. Rozwiązania szuka się w budowie nowych, dobrych dróg czy w eliminowaniu nietrzeźwych kierowców. Dlaczego? Pomyślcie. Przecież każdy z nas może być ofiarą wypadku. Czy widzicie analogię do używania chemicznych środków ochrony roślin i nawozów sztucznych?

Wróćmy teraz do tego pierwszego chemicznego procesu technologicznego – do spalania. Mamy tu palnik gazowy używany w laboratorium. Możemy go częściowo zdemontować. Gaz doprowadzany jest centralnie przez dyszę odpowiedniej średnicy. Na tę część palnika nakręcamy ponownie zdjętą uprzednio część górną. Na dole pozostaje szpara o regulowanej szerokości, przez którą zasysane jest powietrze. Podobnie działają palniki gazowe w kuchni domowej. Otwieramy zawór i zapalamy ogień. Przy okazji – wszystkie przewody z gazem mają w laboratorium kolor żółty, a uchwyty zaworów ustawione poprzecznie do przewodu oznaczają zamknięty dopływ gazu. Obserwujemy płomień – jest bladoniebieski. To świadczy o fakcie, że skład mieszanki gazowej (metan i powietrze) jest właściwy. Oznacza to też, że metan całkowicie spala się dając dwutlenek węgla i wodę.

Teraz zmniejszymy dopływ powietrza zwiężając szparę, przez którą jest zasysane. Płomień wydłuża się i przybiera barwę żółtą. Oznacza to, że dostarczana ilość tlenu nie wystarcza do całkowitego spalania metanu. Bogatsze w węgiel cząstki powstałe przy niepełnym spalaniu żarzą się mieszając z powietrzem na zewnątrz palnika. To samo może zdarzyć się w kuchni. Żółty płomień wskazuje, że dopływ powietrza został zanieczyszczony. Niedopalone cząstki osadzają węgiel (sadzę) na





zewnątrznej powierzchni garnka.

Gdy nie ma dosyć powietrza do pełnego spalania pojawia się dodatkowy problem. Jest to szczególnie niebezpieczne w przypadku pożaru. Produkt całkowitego spalania to dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ . Gdy tlenu nie wystarcza tworzy się też tlenek węgla CO (czad). Ten bezwonny gaz ma tę właściwość, że silniej niż tlen wiąże się z hemoglobina w krwi. To blokuje proces oddychania i powoduje zgon. W doniesieniach medialnych znajdujemy informacje o śmiertelnych zatruciach spowodowanych przez porzucony w mieszkaniu niedopałek papierosa. W zamkniętym pomieszczeniu pożar tli się, a nie pali, powstaje tlenek węgla i zabija śpiącego.

Czy zawsze żółty płomień palnika w kuchni oznacza, że dopływ powietrza jest niewystarczający? Nie. Może to również oznaczać, że wykipiła zupa. Warunkiem jest żeby była to zupa osolona. Mam tu chlorek sodu (sól kuchenną). Widać, że płomień po posoleniu jest intensywnie żółty. Dlaczego? Atomy pierwiastków I grupy układu okresowego mają taką budowę, że wystarczy energia palnika żeby elektron przeskoczył na wyższy poziom energetyczny. Kiedy wraca na swój poziom podstawowy emituje promieniowanie w zakresie widzialnym – dla sodu to światło żółte. Dodam teraz soli litu i widzimy piękną czerwoną barwę płomienia.

Jeżeli metan pali się w powietrzu z taką łatwością to dlaczego musimy zapalać palnik, dlaczego po zmieszaniu gazów nie zapala się sam? Na szczęście tak jest – inaczej nie byłoby życia na ziemi. A dlaczego – atomy w cząsteczkach  $\text{CH}_4$  i  $\text{O}_2$  są ze sobą powiązane. I tak jak w życiu – jeżeli jesteś w jednym związku, a chcesz utworzyć inny związek, musisz się najpierw rozejść. To wymaga pewnej energii, którą może dostarczyć zapałka. Dalej idzie już gładko, energia wydzielana przy tworzeniu nowego związku uaktywnia następne cząsteczki i palnik działa dopóki nie zamkniemy dopływu gazu.

Wróćmy jeszcze do tlenku węgla (CO), tego skrytego zabójcy. Oprócz złej sławy ma on zasługi w rozwoju cywilizacji, których nie da się przecenić. Umożliwił mianowicie otrzymywanie metali i zakończenie epoki kamienia. Rudy metali to często tlenki. Właśnie rudy kolor tlenku żelaza dał im tę nazwę. Tlenek węgla, jak widać, może przyłączyć jeden atom tlenu i utworzyć dwutlenek węgla kończąc proces spalania. A jeśli brakuje tlenu z powietrza może odebrać tlen z tlenku żelaza. W taki sposób otrzymywano żelazo w „dymarkach” u stóp Gór Świętokrzyskich. Układano na przemian warstwy węgla drzewnego i rudy, a stos oblepiano gliną. Pod tą osłoną węgiel żarzył się, a powstający tlenek węgla redukował rudę do metalicznego żelaza. Nie pokażemy tego bo to proces długotrwały.

Mamy więc już metal. Popatrzymy teraz jak ciepło z reakcji chemicznej umożliwia dalszą obróbkę metalu. W porcelanowej łyżce ogrzewamy kawałek metalicznej cyny. Obserwujemy jak metal zmienia stan skupienia – topi się, to zjawisko fizyczne. Ciekły metal możemy wlać do formy i po ochłodzeniu uzyskać pożądany kształt. My zrobimy sobie coś w rodzaju guzika bez dziurek wlewając odrobinę cyny na analityczną płytkę porcelanową.



Pokażę jeszcze prostą i prastarą technologię pokrywania naczyń warstwą cyny, praktykowaną jeszcze niedawno w taborach cygańskich jako „bielenie patelni”. Warstwa metalicznej cyny chroniła patelnie przed rdzewieniem i w zetknięciu z żywnością nie tworzyła toksycznych połączeń. Na rozgrzaną blaszkę mosiężną nakładam nieco kalafonii (otrzymywanej z żywicy sosnowej), nieco stopionej cyny i rozcieram szmatą. Dymi i pachnie (lub jak kto woli śmierdzi) ale po oczyszczeniu blaszka jest pocynowana. Kalafonia ułatwia zwilżanie blaszki przez cynę. Dziś cienko pocynowaną blachę znajdujemy wewnątrz konserw. Gigantyczne urządzenie do galwanicznego cynowania blach na konserwy działało w hucie Sendzimira.

Jeszcze jedno pierwotne wykorzystanie ciepła spalania dotyczyło otrzymywania i obróbki ceramiki i szkła. Ulepione z gliny naczynie, wyprażone w ogniu stawało się twarde i odporne na wodę. To samo działało się z glinianymi cegłami. Po deszczu zbudowana z nich lepianka zawałała się, a po wyprażeniu można było zbudować gotycką katedrę. Pewien rodzaj piasku ogrzany z paroma dodatkami tworzy masę szklaną. Po nabraniu tej masy na koniec rury metalowej wydmuchiwało szklany balon i nadawano mu ostateczny kształt obracając w drewnianej formie. Tego nie zrobimy, ale pokażę jak zmieniają się właściwości szkła po ogrzaniu. Mam tu rurkę szklaną. Ogrzewam ją nad palnikiem obracając, żeby ogrzewanie było równomierne z każdej strony. Ciągnę końce w przeciwne strony. Otrzymuję włoskowatą, sprężystą rurkę. Gdybym pokrył ją wewnątrz odpowiednią warstwą miałbym światłowód. Ogrzaną rurkę mogę zgiąć, przylepić do innej lub zatopić jeden koniec i wydmuchać małą bombkę na choinkę. Tyle byłoby na temat pierwszych użytecznych zastosowań spalania.

Z czasem zaczęto badać zjawisko spalania nieco bardziej naukowo. Rzesze alchemików poszukiwały „kamienia filozoficznego” – substancji umożliwiającej zamianę innych metali na złoto. Ogień był istotnym czynnikiem umożliwiającym prowadzenie doświadczeń. Ich prace przyczyniły się przy okazji do wielu odkryć chociaż byli wśród nich też szalbierze, wykorzystujący ludzką niewiedzę i naiwność. Warto zauważyć, że alchemią zajmował się też np. Izaak Newton.

Wykonam teraz doświadczenia na pograniczu magii i alchemii. Pstrykając palcami w płomieniu palnika wywołuję snopy iskier lub jaskrawy błysk światła. Do płomienia wprowadziłem odpowiednio pył żelaza i magnezu. Okazuje się, że nawet żelazo, odpowiednio rozdrobnione, może się palić. Przy okazji warto zauważyć, że stosując magnez zaprezentowałem prototyp fotograficznej lampy błyskowej, widywanej na starych filmach.

W czasach gdy alchemia stawała się chemią, przez dwa wieki panowała teoria, że każda palna substancja zawiera „materię ognia” – flogiston. Ta nic nie ważąca substancja wydzielala się podczas spalania. Dopiero w XVIII wieku Antoni Lavoisier, zanim został ścięty na gilotynie, wykazał, że spalanie polega na łączeniu się z tlenem. Ścięto go jednak nie z powodu tego odkrycia. Studenckie Koło Chemików na naszym Wydziale nazywa się Flogiston – być może dla upamiętnienia



naukowców, których teorie okazały się błędne. Teoria flogistonu może wydawać się dziś naiwna, ale w tamtych czasach tak mało wiedziano o budowie materii i tak ubogie były środki umożliwiające prowadzenie badań, że szacunek należy się tym, którzy próbowali wyjaśniać obserwowane zjawiska. Tak dzieje się w nauce do dzisiaj. Pojawiają się nowe doświadczenia, nowe metody i aparatura badawcza. Nowe wyniki pozwalają na modyfikacje lub odrzucenie dawnych teorii i tworzenie nowych. I tak będzie zawsze – dzięki temu nasza praca jest i pozostanie taka fascynująca.

Ogień od zawsze miał też w przekonaniu ludzi moc magiczną. Wielu obrzędom towarzyszyły ogniska – rozpraszały mrok i odpędzały złe duchy. Na ołtarzach spalano ofiary dla bogów. Westalki w Rzymie strzegły świętego ognia. Spalano ciała zmarłych. Palono na stosach czarownice, żeby wypędzić z nich diabła. Na ołtarzach różnych religii zapala się świece. Powszechnie zanosimy znicze na groby bliskich. Do dziś mówi się – ognisko domowe. Warto przez chwilę pomyśleć jak przełomowym wydarzeniem było opanowanie ognia jeżeli po dziesiątkach tysięcy lat pozostawiło takie ślady.

Jedna reakcja spalania, a ile możliwości. Jak wiele innych reakcji i możliwości czeka na tych co nie boją się chemii.



## „W POSZUKIWANIU NICI ARIADNY”

*dr inż. Mariusz Tryznowski*

### Część I

Podobnie jak mityczny Tezeusz korzystając z nici Ariadny wydostał się z labiryntu tak i uczeń podczas wykładu stopniowo zostaje wprowadzony w zagadnienia dotyczące chemii i fizyki.

Pierwsza część wykładu dotyczy fundamentalnych pojęć z zakresu chemii.

Pierwszy eksperyment dotyczący trzech soli w cylindrze polegał na uświadomieniu słuchaczom, że w chemii możemy mieć do czynienia zarówno z chaosem jak i następującą po nim równowagą. Obserwując zawartość cylindra podczas mieszania możemy wywnioskować, że umieszczone w nim substancje poruszają się w sposób chaotyczny. Analizując, pod kontem stężenia jednej z trzech soli, niewielki fragment cylindra możemy stwierdzić, że panuje tam chaos. W tym miejscu można omówić roztwory jednorodny i niejednorodny. W przypadku trzech soli mamy roztwór niejednorodny, który po dodaniu odpowiedniej ilości wody staje się jednorodny.

Kolejny eksperyment ściśle jest powiązany z tym pierwszym. Jest rozwinięciem zjawisk które zachodzą podczas zjawiska rozpuszczania. Czyli otrzymywania roztworów jednorodnych. W prosty sposób zostały podane zjawiska fizyczne które towarzyszą efektowi rozpuszczania. W zależności od przewagi odpowiedniego zjawiska (solwatacja, niszczenie sieci krystalicznej itp.) w wyniku rozpuszczania możemy spowodować odpowiednie efekty energetyczne.

Trzeci eksperyment dotyczący stężenia jonów wodorowych w roztworze. Przed eksperymentem zostały podane podstawowe informacje dotyczące stałej równowagi, pH i wskaźników. Podano zakresy pH w których następuje zmiana barwy czterech przykładowych wskaźników. Następnie w wyniku zmieszania tych wskaźników otrzymujemy uniwersalny wskaźnik Yamady występujący na przykład w uniwersalnym papierku wskaźnikowym. Silnie kwaśny roztwór umieszczony w cylindrze z dodatkiem wskaźnika Yamady przybiera kolor czerwony. Następnie w wyniku dodawania wodorotlenku potasu następuje zmiana barwy. Proszę zwrócić uwagę, że podczas mieszania zawartości cylindra również mamy do czynienia ze swoistym chaosem dążącym do stanu równowagi. Chaos występuje na granicy gradientów stężeń uwidoczniionych po przez odpowiednie barwy pojawiające się w cylindrze. Każda nowa porcja wodorotlenku potasu wprowadza gradient stężeń



oraz tymczasowy chaos, który dąży do stanu równowagi czego potwierdzeniem jest powstanie jednolitej barwy w całej objętości cylindra. Próbki cieczy pobrane z cylindra kolorystycznie przypominają skalę barw występującą na uniwersalnym papierku wskaźnikowym.

Na przykładzie zestalonego dwutlenku węgla można omówić stany skupienia materii oraz zjawisko sublimacji. Eksperyment z zestalonym dwutlenkiem węgla umieszczonym w cylindrze z zasadowym wodnym roztworem wskaźnika Yamady pozwala udowodnić właściwości kwasowe dwutlenku węgla. Można w tym miejscu wspomnieć o rozpuszczalności dwutlenku węgla w wodzie, napojach gazowanych, wiązaniu wapna w wyniku pochłaniania dwutlenku węgla. Porównując zabarwienie w cylindrze powstałe w wyniku dodania kolejnej porcji suchego lodu z uniwersalnym papierkiem wskaźnikowym uczniowie mogą się zastanowić jaki jest odczyn roztworu.

## Część II

W drugiej części wykładu na przykładzie trzech mieszanin: wodoru, dwutlenku węgla oraz mieszaniny wodoru z azotem wykazano wpływ gęstości gazu na zachowanie się balonu. Wodór, który ma niższą gęstość od powietrza powodował unoszenie się balonika. Szybkość z jaką spadały baloniki na ziemię jest ściśle powiązana z gęstością gazu znajdującego się w poszczególnych balonach.

Reakcje syntezy i analizy omówiono na przykładzie spalania wodoru. Reakcja spalania wodoru jest procesem gwałtownym, połączonym z wydzieleniem dużej ilości energii. Rozcieńczenie wodoru inertnym azotem sprawia, że reakcja syntezy wody przebiega mniej intensywnie niż w pierwszym przypadku. Reakcją odwrotną do syntezy jest reakcja analizy np. elektroliza wody do wodoru i tlenu. Należy zauważyć, że dla skutecznego przeprowadzenia elektrolizy, trzeba zwiększyć przewodnictwo elektrolitu przez dodanie do wody np. kwasu siarkowego VI. Można omówić reakcje elektrodowe podczas elektrolizy takiego roztworu.

Celem eksperymentu dotyczącego chromatografii cienkowarstwowej jest przytoczenie kolejnej metody rozdzielania składników mieszanin jednorodnych występujących w kolorowych flamastrach. W wyniku rozdzielania otrzymujemy różnokolorowe składniki, które zostały wykorzystane do przygotowania danego flamastra.

Na wykładzie (czas 09:54) padło stwierdzenie, że barwą podstawową jest kolor czarny. Należy w tym miejscu zwrócić się do uczniów czy zgadzają się z tym stwierdzeniem. Oczywiście czarny nie jest barwą podstawową.

Podczas omawiania rozdzielania barwników występujących we flamastrach wprowadzono pojęcie polarności i podzielono rozpuszczalniki na dwie grupy: polarne i niepolarne. W eksperymencie z barwnikiem sudan III wykazano zasadę, że podobne rozpuszcza podobne. Czyli związki polarne rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych i odwrotnie. Niepolarny barwnik sudan III nie rozpuszcza się w polarnej wodzie. Dodanie niepolarnego oleju powoduje przejście





barwnika sudan III do warstwy organicznej (oleju). Warstwa organiczna zabarwia się na kolor czerwony pochodzący od barwnika sudan III. Dolna warstwa wodna, zawierająca zasadowy roztwór błękitu bromotymolowego, barwi się na kolor niebieski. Wprowadzenie kwasu powoduje zakwaszenie warstwy wodnej połączone ze zmianą zabarwienia warstwy dolnej na kolor żółty.

Następnie na przykładzie Całunu Turyńskiego omówiono reakcje samorzutne. Reakcje kontrolowane w sposób kinetyczny i termodynamiczny można opisać na wiele sposobów. Jako ciekawostkę podano opis chemiczny oraz matematyczno-chemiczny.

Eksperyment samozapłonu w reakcji manganianu(VII) potasu z glicerolem pozwolił wykazać, że stopień rozdrobnienia substancji ma kolosalny wpływ na reaktywność. Reakcja samozapłonu przebiega w sposób samorzutny. Drobnio utarty manganian(VII) potasu posiada znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnię. To właśnie wysoki stopień rozwinięcia powierzchni pozwala gwałtownie utlenić glicerol z wytworzeniem płomienia.

Reakcje manganianu(VII) potasu z nadtlakiem wodoru oraz jodku sodu z nadtlakiem wodoru przebiegają gwałtownie z wydzieleniem dużej ilości energii cieplnej oraz tlenu. To właśnie wydzielający się tlen jest przyczyną powstania dużej ilości piany w eksperymencie zatytułowanym „Słoń”.

W eksperymencie „ogień bez zapalniczki” Pod wpływem kwasu siarkowego (VI) manganian(VII) potasu rozkłada się do  $Mn_2O_7$ , który następnie dysproporcjonuje do dwóch cząsteczek tlenku manganu (IV) i jednej cząsteczki ozonu. Podczas zbliżenia waty nasyczonej alkoholem etylowym ozon gwałtownie utlenia alkohol powodując samozapłon.



## JAK ODRÓŻNIĆ pH OD PECHA?

*dr inż. Łukasz Górski*

### **Krótki opis wykładu**

W niniejszym wykładzie przedstawiono najważniejsze wiadomości dotyczące kwasów i zasad, ich reakcji i działania na inne substancje. Opisano także działanie wskaźników kwasowo-zasadowych oraz ich wykorzystanie. Przedstawiono definicję pH oraz sposób działania pH-metru i elektrody szklanej. Zaprezentowano zakres badań chemii analitycznej oraz podział technik analitycznych ze szczególnym uwzględnieniem alkacymetrycznej analizy miareczkowej.

Od czasów prehistorycznych ludzie stykali się z substancjami o charakterze kwaśnym. Wystarczy wspomnieć owoce, które były niewątpliwie istotnym elementem pożywienia ludzi. Kwaśny smak większości owoców wynika głównie z obecności w nich kwasu cytrynowego. Jadalne rośliny zawierają także inne kwasy organiczne, np. kwas szczawiowy w przypadku szczawiu i rabarbaru. Inną grupą żywności o kwaśnym smaku są produkty poddane procesowi fermentacji. Obecnie znamy głównie kiszoną kapustę i ogórki, ale w dawnych czasach, kiedy nie było nowoczesnych metod konserwacji żywności, proces naturalnej fermentacji stosowano o wiele częściej i do szerszej gamy produktów. Kwaśny smak żywności poddanej fermentacji wynika głównie z obecności kwasu mlekowego, wytwarzanego przez bakterie.

Choć z substancjami kwaśnymi ludzie mieli kontakt od zarania dziejów, dopiero w XVII w. powstała pierwsza klasyfikacja związków chemicznych, która uwzględniała kwasy. Jej autorem był Robert Boyle, który w swym dziele „Chemik Sceptyk” podał podział substancji na pierwiastki, ziemie, kwasy, zasady i sole. Natomiast pierwsza naukowa teoria dotycząca kwasów i zasad powstała dopiero pod koniec XIX wieku. Jej autorem był Svante Arrhenius, który zdefiniował kwasy jako substancje, które w roztworze wodnym odszczepiają jony  $H^+$ , natomiast zasady jako substancje odszczepiające jon  $OH^-$ . Choć w późniejszych latach powstały inne teorie kwasowo-zasadowe (m.in. protonowa teoria Brønsteda i elektronowa teoria Lewisa), to jednak teoria Arrheniusa jest nadal używana.

Z zasadami mamy do czynienia w życiu codziennym nie tak często jak z kwasami. Historycznie, najstarszą substancją o charakterze zasadowym, znaną i stosowaną przez ludzi, był potaż. Wytwarzano go z popiołu drzewnego poprzez wymywanie z niego substancji rozpuszczalnych w wodzie. Główne zastosowania potażu to wybielanie tkanin, wytwarzanie szkła, produkcja mydła, a nawet konserwacja żywności. Podstawowym składnikiem potażu jest węglan potasu – jest



to oczywiście sól, ale na skutek hydrolizy jego wodne roztwory mają odczyn silnie zasadowy. Obecnie, w życiu codziennym najczęściej spotykamy się z wodorotlenkiem sodu, np w postaci środków używanych do udrażniania rur ściekowych.

Stężone roztwory mocnych kwasów i zasad są substancjami bardzo niebezpiecznymi – mają właściwości żrące, a dodatkowo niektóre kwasy są silnymi utleniaczami (np.  $\text{HNO}_3$ ) lub mają właściwości higroskopijne (np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stężony). Dlatego też, pracując z tymi substancjami, należy zachować ostrożność, a przede wszystkim zastosować odpowiednie środki ochronne: fartuch, okulary laboratoryjne oraz rękawiczki.

Chyba najlepiej znaną reakcją kwasowo-zasadową jest reakcja zobojętniania. W wyniku działania kwasu na zasadę powstaje sól i woda. Reakcja ta nie jest zbyt widowiskowa, w przypadku powstania soli trudnorozpuszczalnej pojawia się osad. Dlatego też dla wizualizacji reakcji zobojętniania stosuje się często wskaźniki. Wskaźniki pH są to związki chemiczne, które zmieniają barwę w zależności od odczynu badanego roztworu. Są one zazwyczaj słabymi kwasami lub zasadami, które ulegają protonowaniu lub deprotonowaniu w zależności od pH, przy czym dwie formy mają różne barwy. Istnieje wiele wskaźników pH, wśród nich wiele jest pochodzenia naturalnego. Przykładami mogą być: sok z czerwonej kapusty, sok z czarnych jagód lub czarnej porzeczki, czarna herbata, kurkuma. Naturalne pochodzenie ma także wskaźnik wprowadzony do praktyki laboratoryjnej przez Roberta Boyle'a – lakmus, będący ekstraktem z niektórych porostów. Szczególnie ciekawe są właściwości popularnej rośliny ozdobnej – hortensji. Jeśli jest ona uprawiana w glebie o odczynie wyraźnie kwaśnym (pH 4,0 – 4,5), jej kwiaty są niebieskie. Wyższe pH gleby (5,5 – 6,0) sprawia, że kwiaty przybierają barwę czerwoną.

Oczywiście w praktyce laboratoryjnej stosuje się obecnie głównie wskaźniki syntetyczne. Istnieje wiele tego typu związków, różniących się zakresem pH, w jakim następuje zmiana barwy. Istnieje też wskaźnik uniwersalny – mieszanina kilku wskaźników, które zmieniają barwę przy różnym pH badanego roztworu, co pozwala na pomiar pH w szerokim zakresie. Wskaźnikiem uniwersalnym bardzo często nasączone są paski bibuły, noszące nazwę „papierków uniwersalnych”. Jest to bardzo wygodne narzędzie do szybkiego określenia przybliżonej wartości pH próbki.

Mówiąc o pH należy podać definicję tej wielkości. Według jednej z definicji:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Czyli pH to ujemny logarytm dziesiętny aktywności jonów oksoniowych w roztworze. Definicja ta zawiera kilka pojęć, które są dla Was być może obce. Spróbujmy więc uprościć nieco powyższe równanie. Zacznijmy od aktywności: jest ona czasem określana jako „efektywne stężenie”. Aktywność jest zdefiniowana jako

$$a = \gamma c$$



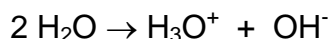
gdzie  $\gamma$  (gamma) to współczynnik aktywności, charakteryzujący odchylenie układu od stanu roztworu doskonałego. W roztworach rozcieńczonych  $\gamma \approx 1$ , można więc zastąpić aktywność stężeniem.

Jon oksoniowych  $\text{H}_3\text{O}^+$  to forma, w jakiej występuje jon wodorowy  $\text{H}^+$  w roztworach wodnych. Po wprowadzeniu wymienionych założeń, możemy obliczyć pH ze wzoru:

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$$

Warto jeszcze przypomnieć, czym jest logarytm. W istocie jest to pytanie o wykładnik potęgi, do jakiej musimy podnieść podstawę logarytmu, aby otrzymać liczbę, której logarytm obliczamy. W przypadku pH logarytm ma podstawę 10, a więc np.  $\log 1000 = 3$ , gdyż  $10^3 = 1000$ . Oczywiście stężenie jonów wodorowych nigdy nie osiągnie tak wysokich wartości, są to prawie zawsze wartości ułamkowe. Jeżeli np. stężenie jonów wodorowych w próbce wynosi  $0,0001 \text{ mol/dm}^3$ , wtedy  $\log 0,0001 = -4$ , bo  $10^{-4} = 0,0001$ . Ponieważ pH to ujemny logarytm, więc pH takiej próbki wynosi: 4.

Skala pH obejmuje zazwyczaj zakres od 0 do 14. W życiu codziennym możemy spotkać substancje niemalże z całego zakresu pH. Bardzo kwaśny (pH poniżej 1) jest np. sok żołądkowy, co umożliwia proces trawienia. Na drugim krańcu skali znajdują się środki do udrażniania rur kanalizacyjnych, które po rozpuszczeniu w wodzie mają pH zbliżone do 14. Dokładnie w środku skali pH znajduje się chemicznie czysta woda – ma ona pH równe 7. Nie jest to oczywiście przypadek ani magia liczby 7. Istotny jest tu proces autodysocjacji wody, zachodzący wg równania:



Równowaga tej reakcji jest przesunięta zdecydowanie w lewo, dlatego stężenie jonów oksoniowych i wodorotlenkowych w czystej wodzie jest niewielkie. W temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  wynosi ono  $10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ , a więc pH wynosi 7.

Mówiliśmy już o wyznaczaniu pH próbek z wykorzystaniem papierków uniwersalnych. Jest to metoda szybka i wygodna, jednakże z jej zastosowaniem można oznaczyć pH z dokładnością do jednostki. Do wielu zastosowań taka dokładność jest jednak niewystarczająca, dlatego też powstały inne metody pomiaru pH. Najczęściej stosowanym w tym celu urządzeniem jest pH-metr wyposażony w elektrodę szklaną. Sam pH-metr to bardzo czuły woltomierz, zdolny do pomiaru niewielkich zmian napięcia. Najważniejszym elementem elektrody szklanej jest banieczka, wykonana z cienkiego szkła. Na ściankach tej banieczki, zanurzonej w roztworze wodnym, generowany jest potencjał elektryczny, którego wartość zależy od stężenia jonów oksoniowych (wodorowych). Potencjał ten jest następnie mierzony dzięki obecności elektrolitu wewnętrznego i wyprowadzającej elektrody chlorosrebrowej. Dzięki przeprowadzonej uprzednio kalibracji pH-metru, możliwy jest szybki pomiar pH próbek, z typową dokładnością do 0,05 jednostki pH.



Pomiar pH z zastosowaniem pH-metru to przykład chemii analitycznej. Jest to dział chemii zajmujący się opracowywaniem metod pozwalających ustalić skład jakościowy i ilościowy materiałów spotykanych w przyrodzie i wytwarzanych przez człowieka. Chemia analityczna to dziedzina mająca bardzo wiele zastosowań praktycznych, głównie w przemyśle, ochronie środowiska oraz medycynie. Jest to nauka interdyscyplinarna, wykorzystująca osiągnięcia innych działów chemii, fizyki, biologii, informatyki, automatyki, elektroniki oraz nowe materiały i technologie. Informacje, które uzyskuje chemik analityk na podstawie swoich badań, dotyczą zazwyczaj:

- rodzaju substancji znajdujących się w próbce (analiza jakościowa);
- ilości (stężenia) poszczególnych składników próbki (analiza ilościowa);
- struktury badanego materiału (analiza strukturalna);
- rozmieszczenia substancji w próbkach niejednorodnych (wyznaczanie profili stężenia);
- formy, w jakiej występuje dana substancja w próbce (analiza specjacyjna).

W XIX w. w chemii analitycznej dominowały metody wykorzystujące procesy chemiczne (tzw. „mokra chemia”). Przebieg analizy był kontrolowany wizualnie, zazwyczaj z wykorzystaniem wskaźników, a analiza ilościowa była prowadzona na podstawie bezpośrednich pomiarów masy i objętości. W XX w. wprowadzono do chemii analitycznej pomiary fizyczne, doskonalono metody rozdzielania (głównie chromatografię), zajmowano się także automatyzacją procesów analitycznych oraz miniaturyzacją aparatury analitycznej. Obecne kierunki rozwoju chemii analitycznej to głównie metody biologiczne, dalsza miniaturyzacja i integracja systemów analitycznych oraz nowe pola zastosowań (głównie analiza kliniczna). Ten historyczny rozwój chemii analitycznej jest widoczny w stosowanym obecnie podziale metod analitycznych na metody klasyczne, wykorzystujące proste narzędzia i reakcje chemiczne, oraz na metody instrumentalne, opierające się na bardziej skomplikowanej aparaturze i pomiarach fizycznych. I właśnie opisany wcześniej pomiar pH z zastosowaniem pH-metru i elektrody szklanej jest przykładem analizy instrumentalnej.

Metody klasyczne, choć są starsze od metod instrumentalnych, są cały czas powszechnie wykorzystywane w analizie próbek. Dzielimy je na metody wagowe, gdzie podstawową czynnością jest pomiar masy, oraz objętościowe (wolumetryczne, miareczkowe), gdzie analizy dokonujemy na podstawie objętości odczynnika zużytego do reakcji (titranta). W analizie miareczkowej wykorzystywane są różnorakie reakcje chemiczne, w tym także kwasowo-zasadowe – ten dział analityki nosi nazwę alkacymetria. Opisuje on metody oznaczania stężenia kwasów i zasad w próbkach, natomiast w celu wyznaczenia końca reakcji (punktu końcowego miareczkowania) stosuje się odpowiednio dobrane, barwne wskaźniki pH.





## NIECH MOC BĘDZIE Z WAMI – PROBLEMY ENERGETYCZNE

**Prof. dr hab. inż. Krzysztof Krawczyk**

Wykład dotyczy sposobów pozyskiwania energii wykorzystywanej w gospodarstwach domowych i w przemyśle. Celem wykładu jest przedstawienie roli energii elektrycznej i paliw płynnych w życiu człowieka i gospodarce oraz uświadomienie, jakie są możliwości współczesnej techniki w zakresie ich pozyskiwania.

Zwięzły opis treści wykładu.

1. Reakcja chemiczna, jako główne źródło energii w przemyśle i w gospodarstwach domowych.
2. Źródła energii wykorzystywanej w gospodarstwach domowych i w przemyśle. Odnawialne źródła energii.
3. Produkcja energii, jako główne źródło zanieczyszczeń powietrza.
4. Elektrownie węglowe – problem ekologiczny.
5. Jak można manipulować opinią społeczną na temat energii jądrowej?
6. Benzyna z węgla – alternatywa dla droższej ropy naftowej.

Już w czasach prehistorycznych człowiek potrafił rozniecać ogień i w ten sposób wykorzystywał energię pochodzącą ze spalania drewna. Umiejętność rozniecania ognia, który był źródłem ciepła, światła, umożliwiał przygotowanie potraw i zapewniał ochronę przed dzikimi zwierzętami stanowił najważniejszy wynalazek epoki prehistorycznej. W czasach starożytnych energię ze źródeł naturalnych wykorzystywano również w żegludze.

Wynalazek maszyny parowej przez Jamesa Watta w 1763 roku, w której energia pary wodnej (energia cieplna) zamieniana jest na energię mechaniczną służącą do napędu urządzeń technicznych pozwolił na intensywny rozwój przemysłu i poziomu życia ludzkości. W pierwszym samochodzie skonstruowanym przez Cugnot'a wykorzystano maszynę parową. Do napędu wykorzystano energię cieplną pary wodnej otrzymywanej w kotle parowym umieszczonym w tylnej części samochodu. Współcześnie do napędu samochodów stosuje się inny rodzaj paliwa tj. produkty destylacji ropy naftowej i gaz.

Przełomowe znaczenie dla postępu cywilizacyjnego miało skonstruowanie prądnicy prądu przemiennego (Pixii 1832). Wcześniej stosowano prąd elektryczny uzyskiwany z ogniw chemicznych oraz maszyn elektrostatycznych. Wytwarzany w ten sposób prąd był bardzo drogi. Obecnie w gospodarstwach domowych wykorzystuje się energię elektryczną w wielu urządzeniach. Rozwój cywilizacji



i postęp techniczny powoduje, że zużycie energii elektrycznej stale rośnie. Związane jest to ze stosowaniem coraz większej ilości urządzeń, które zużywają znaczne ilości energii. Do najbardziej energochłonnych urządzeń należą: klimatyzacja, przepływowy podgrzewacz wody, lodówka-zamrażarka, zmywarka, komputer, telewizor i kuchenka mikrofalowa. Udział energii zużywanej w źródłach światła jest obecnie niewielki. W Polsce średnie zużycie energii elektrycznej w gospodarstwach domowych wynosi ok. 540 kWh w ciągu roku na jedną osobę. Jest ono znacznie niższe niż średnia w Unii Europejskiej. Największe zużycie energii występuje w państwach skandynawskich. Wynika to z niskiej ceny energii elektrycznej produkowanej głównie w elektrowniach wodnych. Nośniki energii w gospodarstwach domowych wykorzystywane są również w kuchenkach gazowych i do ogrzewania. Źródła energii dzieli się na: paliwa stałe, ciekłe, gazowe, paliwa jądrowe i odnawialne źródła energii. Wszystkie wymienione paliwa stosowane są do produkcji energii elektrycznej a paliwa ciekłe i gazowe stosowane są również w komunikacji i transporcie. Produkcja energii elektrycznej polega na przetworzeniu dowolnego rodzaju energii w energię mechaniczną, która doprowadzana jest do generatora prądu. W turbinie mogą być wykorzystane różne formy energii. W elektrowniach węglowych, gazowych i jądrowych jest to energia cieplna (ze spalania węgla kamiennego, brunatnego, gazu lub energia rozpadu ciężkich jąder). Energia cieplna wykorzystywana jest w silniku parowym, silniku Diesla, turbinie parowej i silniku Sterlina. Do produkcji energii elektrycznej wykorzystuje się również energię kinetyczną (turbina wiatrowa i wodna) i energię potencjalną (turbina wodna). Największy udział w produkcji energii elektrycznej mają obecnie elektrownie wykorzystujące paliwa stałe, ciekłe, gazowe i wykorzystujące paliwo jądrowe. Udział elektrowni wodnych i wykorzystujących inne źródła energii w całkowitej produkcji energii elektrycznej jest niewielki. Światowa konsumpcja energii (elektryczność, komunikacja, transport) w ok. 39% pochodzi z ropy naftowej, po 23% z gazu i węgla, 6,5% z paliwa jądrowego i ok. 8,5% ze źródeł odnawialnych. W Polsce podstawowym źródłem energii jest węgiel kamienny i brunatny, z którego pochodzi ponad 60% energii, podczas gdy średnio w państwach Unii Europejskiej jest to ok. 15%. W Polsce udział energii wytworzonej z gazu i ropy naftowej wynosi odpowiednio ok. 12% i 22%. W państwach Unii Europejskiej jest on ponad dwukrotnie więcej. W Polsce udział paliw stałych w produkcji energii elektrycznej wynosi 97% i jest najwyższy w Europie. Stosowanie w Polsce, jako źródła energii elektrycznej węgla ma niekorzystny wpływ na środowisko naturalne. Spalanie ok. 110 milionów ton węgla kamiennego i brunatnego wiąże się z ogromną emisją dwutlenku węgla oraz związków siarki i azotu. Poważnym problemem jest również emisja związków uranu i toru, których zawartość w węglu jest niewielka, lecz biorąc pod uwagę ogromne zużycie tego paliwa całkowita emisja jest duża. Poważnym problemem jest również emisja metali ciężkich głównie rtęci, kadmu i ołowiu, emisja pyłów oraz odpadów stałych – popiołu, żużla i gipsu. Emisja dwutlenku węgla przypadająca na jednostkę wyprodukowanej energii podczas



spalania gazu i ropy naftowej stanowi odpowiednio 55% i 75% emisji CO<sub>2</sub> gdy stosowany jest węgiel. Emisja NO<sub>x</sub> i SO<sub>x</sub> (na jednostkę energii) w procesie spalania gazu i ropy naftowej jest również znacznie niższa niż w przypadku stosowania węgla.

Na ogrzanie 1 litra wody od 25 do 100°C należy dostarczyć ok. 320 kJ energii. Taka ilość energii powstaje, gdy spalamy ok. 10 g najbardziej kalorycznego węgla, czyli antracytu (zawierającego 92-96 % węgla).

Emisja dwutlenku węgla ze spalania tej ilości węgla wynosi ok. 36g. W Polsce spala się ok. 110 mln ton węgla, co wiąże się z emisją ponad 300 mln ton dwutlenku węgla. Znacznie korzystniejszym paliwem od węgla kamiennego i brunatnego jest paliwo ciekłe i gazowe. Zalety paliwa ciekłego i gazowego w stosunku do węgla to:

- większa wartość opałowa,
- można je łatwo przesyłać na duże odległości za pomocą rurociągów i gazociągów,
- paliwo to nie wymaga dodatkowego przygotowania przez użytkownika,
- spaliny zawierają znikome ilości popiołów lotnych,
- nie występuje też problem odsiarczania gazów spalinowych,
- na jednostkę uzyskiwanej energii wytwarza się mniej CO<sub>2</sub> niż przy spalaniu węgla.

Polsce wydobycie ropy naftowej jest niewielkie, a głównym jej dostawcą jest Rosja. Zużycie gazu ziemnego w Polsce wynosi ok. 13,3 mld m<sup>3</sup>. Udział produkcji krajowej wynosi zaledwie 28% (5,5 mld m<sup>3</sup>). Pozostała ilość importowana jest z Rosji (49%), krajów Azji Środkowej (17%) i Niemiec (6%).

Poważnym problemem w energetyce jest zmniejszanie się zasobów nośników energii. Szacunkowe dane wskazują, że węgla wystarczy na około 200 lat, ropy naftowej na 40 lat a gazu ziemnego na 60 lat. Największe rezerwy nośników energii występują w paliwach jądrowych. Dla elektrowni z reaktorami LWR (cykl otwarty) paliwa wystarczy na ok. 700 lat pracy, a w reaktorach prędkich (FBR) pracujących w cyklu zamkniętym na 35000 lat. Korzystną alternatywą dla produkcji energii z węgla jest energetyka jądrowa, w której nie występuje problem z emisją zanieczyszczeń. Dodatkowym argumentem jest cena energii elektrycznej, która jest niższa od uzyskiwanej innymi metodami. W energetyce jądrowej energia wytwarzana jest w wyniku reakcji rozpadu ciężkich jąder (rozczepienie uranu 235). Obecnie największymi producentami energii jądrowej są: Stany Zjednoczone Ameryki Północnej (29,2%), Francja (16,3) i Japonia (11%). Polska nie posiadając elektrowni jądrowych ma w sąsiedztwie, w odległości do ok. 310 km od swych granic, 9 pracujących elektrowni jądrowych (26 bloków – reaktorów energetycznych) o łącznej mocy elektrycznej ok. 17 000 MW.

Argumenty przemawiające za rozwojem energetyki jądrowej to:

1. tania, czysta i bezpieczna energia
2. nie emituje do atmosfery praktycznie żadnych zanieczyszczeń,



3. odpady radioaktywne składowane są w bezpiecznym miejscu,
4. elektrownie posiadają zabezpieczenia uniemożliwiające przedostanie się paliwa do środowiska,
5. elektrownia jądrowa (1000 MW) potrzebuje 30 ton paliwa a węglowa o tej samej mocy  $3 \cdot 10^6$  ton,
6. elektrownie mogą pracować bez obawy szybkiego zużycia paliwa, elektrownie jądrowe nie emitują trujących substancji do atmosfery
7. Z 1 kg uranu można wyprodukować 50 tys. kWh energii, z 1 kg nafty – 4 kWh, z 1 kg węgla 3 kWh a z 1 kg drewna – 1 kWh.

Oprócz argumentów za rozwojem energetyki jądrowej pojawiają się często opinie przeciwne ich budowie. Krytyka koncepcji rozwoju energetyki jądrowej wynika z nieznamomości nowoczesnych technologii produkcji energii elektrycznej w elektrowniach jądrowych oraz z sytuacji panującej w branży produkującej tę energię (awaria w Czarnobylu i Fukusimie).

Argumenty krytyków koncepcji budowy elektrowni jądrowych:

1. energetyka jądrowa jest najdroższym źródłem energii i produkuje najbardziej toksyczne odpady i stwarza największe zagrożenia,
2. ryzyko awarii,
3. użyte paliwo przez długi czas pozostaje aktywne,
4. transport materiałów radioaktywnych jest niebezpieczny,
5. oddziaływanie na środowisko na każdym etapie produkcji.

Rozwój nowoczesnych technologii produkcji energii jądrowej w najbliższych latach doprowadzi do budowy bardzo małych generatorów energii moc ok. 10 MW w systemie 4S (super-safe, small, simple (TOSHIBA I HITACHI)).

Alternatywą do technologii opartych na węglu kamiennym i brunatnym może być w przyszłości technologia polegająca na zgazowaniu podziemnym (w złożu) węgla kamiennego i wykorzystywaniu (na powierzchni) otrzymanego wodoru i tlenu węgla. Otrzymane w ten sposób gazy można odpowiednio oczyszczać, co pozwoli wyeliminować problem emisji dwutlenku węgla, popiołów i metali ciężkich.

Innym sposobem wykorzystania węgla i jednocześnie ograniczenia emisji szkodliwych gazów jest zgazowanie węgla na powierzchni i wykorzystywanie otrzymanych gazów do produkcji energii elektrycznej, metanolu i węglowodorów. W procesie produkcji węglowodorów wykorzystana będzie znana i stosowana, głównie w RPA przez firmę SASOL, metoda Fischera-Tropscha.

Jedną z najnowocześniejszych koncepcji jest wykorzystanie do produkcji energii fuzji jąder trytu i deuteru. Projekt ITER (Międzynarodowy Termonuklearny Eksperymentalny Reaktor) realizowany jest przez państwa Unii Europejskiej, Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, Chiny, Japonia, Korea Płd. i Rosję. Planuje się, że energię z tego źródła można będzie otrzymywać za ok. 30-50 lat.





## CO W KOMÓRCE PISZCZY - RZECZ O MINIATUROWYCH BATERIACH LITOWYCH I LITOWO-JONOWYCH

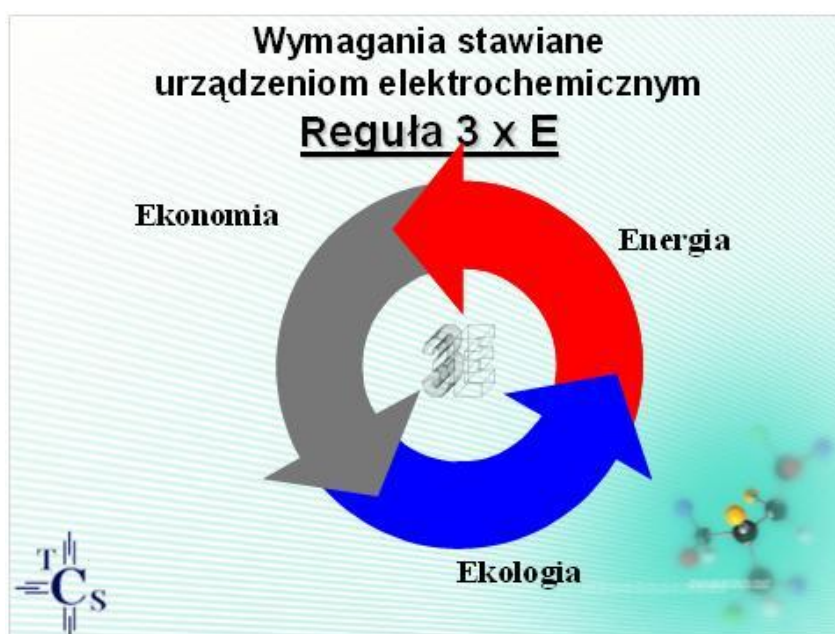
**Prof. Władysław Wieczorek**

Celem wykładu jest zapoznanie uczniów z podstawami technologii chemicznych źródeł prądu a w szczególności z metodami projektowania właściwości nowoczesnych baterii litowych i litowo jonowych.

We współczesnej technice jak również w życiu codziennym wzrasta znaczenie miniaturowych baterii, które stanowią źródło zasilania telefonów komórkowych, przenośnych komputerów, systemów łączności w ruchu lotniczym i kosmonautyce. Ze względu na tak szeroką gamę zastosowań współczesne baterie muszą spełniać szereg warunków, z których najważniejsze to:

- możliwość pracy w szerokim zakresie temperatur
- uzyskiwanie wysokich gęstości prądu i mocy przy możliwej miniaturyzacji urządzenia
- stabilność chemiczna i elektrochemiczna

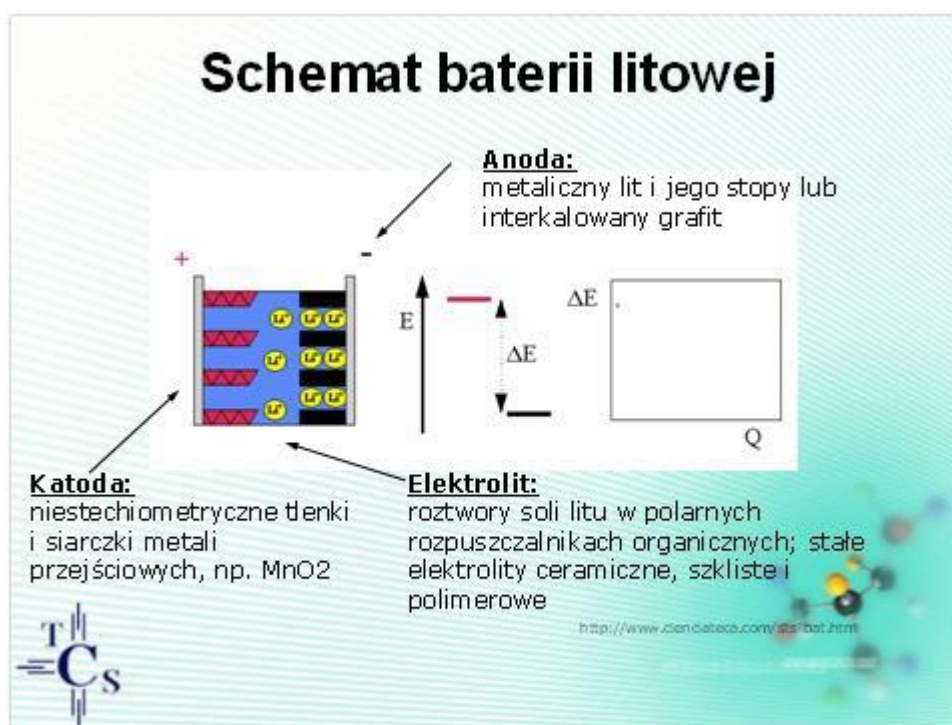
Jednocześnie wszyscy chcemy aby kupowane przez nas baterie były jak najtańsze, a po zużyciu (następującym po możliwie długim użytkowaniu) dały się bez problemu utylizować. Powyższe warunki składają się na powszechnie znaną i stosowaną w przemyśle chemicznym źródeł prądu regułę 3E (Energy, Economy, Environment) schematycznie przedstawiona na rysunku 1.





Stawia ona przed producentami konieczność poszukiwania takich materiałów do produkcji poszczególnych elementów ogniwa, które spełnią wszystkie trzy kryteria.

Uzyskiwanie jak najwyższych gęstości energetycznych wiąże się z maksymalizacją gęstości prądowych ogniw uzyskiwanych przy możliwie małym spadku napięcia pracy ogniwa i wysokim OCV (Open Circuit Voltage) – napięciu pracy ogniwa przy zerowym poborze prądu. Z ostatniego warunku wynika, że materiały elektrodowe w ogniwie (anoda i katoda) powinny się różnić znacznie potencjałami standardowymi. Zachowanie tej reguły powoduje z kolei, że jednymi z najpowszechniej obecnie produkowanych miniaturowych baterii są ogniwa litowe lub litowo-jonowe. Schemat takiego ogniwa przedstawiono na rysunku 2.



Za elementy składowe takiego ogniwa mogą służyć następujące materiały:

**Anoda:** metaliczny lit lub jego stopy – ogniwo litowe; grafit interkalowany jonami litu – ogniwo litowo jonowe

**Katoda:** niestechiometryczne tlenki lub siarczki metali przejściowych, np. MnO<sub>2</sub> mogące ulegać interkalacji kationami litowymi

**Elektrolit:** roztwory soli litu w silnie polarnych rozpuszczalnikach organicznych elektrolity ceramiczne lub szkliste, elektrolity polimerowe

Proces rozładowania ogniwa (związany z dostarczaniem energii) polega na wytworzeniu jonu litu na anodzie, dyfuzji tego jonu w elektrolicie w kierunku katody i interkalacji w materiale katodowym. Podczas ładowania ogniwa zachodzą procesy odwrotne. W większości obecnie dostępnych w sprzedaży baterii jako elektrolit stosuje się roztwory soli litu w mieszaninie polarnych rozpuszczalników

organicznych (węglan propylenu i węglan etylenu). Coraz częściej jednak zastępuje się te elektrolity ich stałymi odpowiednikami co wynika z następujących powodów:

- możliwość dalszej miniaturyzacji
- szerszy zakres stabilności temperaturowej, chemicznej i elektrochemicznej
- poprawa stabilności granicy faz elektroda – elektrolit
- możliwość pracy w warunkach nieważkości
- poprawa właściwości mechanicznych

Ze względu na naprężenia mechaniczne następujące w ogniwach litowych i litowo – jonowych w procesach interkalacji i de interkalacji następujących w kolejnych cyklach rozładowania i ładowania ogniwa korzystne jest stosowanie w bateriach elektrolitów polimerowych, których właściwości fizykochemiczne nie ulegają zmianom pod wpływem naprężeń mechanicznych. W Tabeli 1 podano podstawową charakterystykę elektrolitów polimerowych stosowanych w bateriach litowych lub (i) litowo – jonowych.

Tabela 1

*Porównanie parametrów pracy baterii litowych w których zastosowano odpowiednio stały oraz żelowy elektrolit polimerowy.*

Elektrolit	Przewodność jonowa 25 <sup>0</sup> C	Temperatura pracy	Gęstości prądu w temperaturze pracy
	S/cm	<sup>0</sup> C	mA/cm <sup>2</sup>
Stały polimerowy elektrolit	$8 \times 10^{-5}$	70-120	10
Żelowy polimerowy elektrolit	$\sim 2 \times 10^{-3}$	0-100	10

Należą one do dwóch grup polimerowych elektrolitów:

- stałych elektrolitów polimerowych będących kompleksami polimerów zawierających w łańcuchu głównym lub łańcuchach bocznych heteroatomy zdolne do koordynowania soli litowych oraz
- polimerowych żeli, będących układami trójskładnikowymi, w których roztwór soli litu w polarnym rozpuszczalniku organicznym jest zamknięty w polimerowej matrycy.

Aby elektrolit mógł być stosowany w baterii litowej powinien spełniać następujące warunki:

- wysoka przewodność jonowa w temperaturze pracy
- liczba przenoszenia kationów zbliżona do jedności
- niska energia aktywacji dla procesu przewodnictwa jonowego
- stabilność elektrochemiczna w szerokim zakresie potencjałów względem elektrody litowej
- dobra stabilność mechaniczna i termiczna

W przypadku elektrolitów polimerowych do podstawowych problemów jakie ograniczają możliwości ich zastosowań w bateriach litowych działających w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia należą:

- zbyt niska przewodność jonowa
- liczby przenoszenia kationów wynoszące od 0.1 do 0.3
- tworzenie się warstw rezystywnych na granicy faz elektroda elektrolit o rezystancji rosnącej w funkcji czasu

Celem niniejszego wykładu jest przedstawienie charakterystyki baterii litowych i litowo jonowych oraz omówienie sposobu doboru materiałów do ich wykonania, które ilustrowane będzie zestawem doświadczeń.

Materiał wykładowy łączy w sobie informacje zawarte w kursie chemii i fizyki na poziomie szkoły ponadgimnazjalnej w tym w szczególności działy związane z:

- elektrochemią,
- rozpuszczalności soli i właściwościami roztworów,
- reakcjami metali alkalicznych z rozpuszczalnikami nieorganicznymi i organicznymi,
- podstawowe informacje z zakresu mocy, pracy prądu elektrycznego,
- właściwości materii (lepkość, gęstość, stała dielektryczna, przewodność jonowa),
- umiejętność stosowania jednostek w układzie SI i ich odpowiednie przeliczanie.



## RZECZ O PRZEŁAMYWANIU BARIER

*dr inż. Piotr Winiarek*

*Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej*

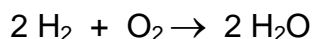
Głównymi obiektami zainteresowań chemików są pierwiastki i związki chemiczne oraz reakcje zachodzące pomiędzy nimi. Niestety, nie wszystkie reakcje, które możemy poprawnie zapisać na kartce, dają się przeprowadzić w warunkach laboratoryjnych czy przemysłowych. Co więcej, nawet najbardziej znane reakcje chemiczne często nie biegną „do końca”, na ogół w mieszaninie poreakcyjnej obok oczekiwanego produktu znajdziemy także pewne (czasami niemałe) ilości substratów oraz produkty uboczne. Istnieje szereg barier, które utrudniają a czasem nawet uniemożliwiają przebieg reakcji chemicznej. Spróbujmy zidentyfikować te bariery i ocenić, które z nich można przełamywać i w jaki sposób.

Jakie czynniki determinują przebieg reakcji chemicznej? Ponieważ w czasie reakcji następuje reorganizacja połączeń między pierwiastkami chemicznymi wchodzącymi w skład reagentów, zmieniać się będą także stosunki energetyczne panujące w reagującym układzie. Badaniem tych zmian zajmuje się dział chemii zwany termodynamiką. W czasie reakcji możemy obserwować zmiany: energii wewnętrznej cząsteczek ( $\Delta H$  – entalpia), energii zewnętrznej (określonej poprzez temperaturę  $T$ ) oraz stanu uporządkowania układu ( $\Delta S$  – entropia). Wielkości te powiązane są zależnością:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

gdzie  $\Delta G$  jest potencjałem termodynamicznym reakcji. Jeśli  $\Delta G < 0$ , to reakcja jest samorzutna. Wartość  $\Delta G \gg 0$  oznacza, że w przyjętych warunkach reakcji nie da się przeprowadzić. W celu uzyskania rozsądnych wydajności produktów reakcji możemy jedynie manipulować warunkami prowadzenia reakcji (w szczególności zmieniać  $T$ ). To pierwsza bariera reakcji chemicznej – bariera termodynamiczna. Znajomość właściwości termochemicznych substratów i produktów reakcji ( $\Delta H$  i  $\Delta S$ ) pozwala ocenić, czy w danych warunkach można tę reakcję przeprowadzić, czy też nie a nawet obliczyć jej teoretyczną wydajność.

Rozpatrzmy reakcję wodoru z tlenem, w wyniku której powstaje woda:



Potencjał termodynamiczny tej reakcji w temperaturze pokojowej jest równy ok.  $-450 \text{ kJ/mol}$ , a więc jest dużo mniejszy od 0 – reakcja jest samorzutna. Jak zatem wytłumaczyć fakt, że zmieszanie wodoru z tlenem w tej temperaturze nie powoduje widocznych objawów przebiegu reakcji chemicznej, a w szczególności nie obserwuje



się powstawania wody? Odpowiedzi na to pytanie udziela teoria stanu przejściowego. Każda reakcja chemiczna przebiega poprzez etap wytworzenia wysokoenergetycznego kompleksu aktywnego. Aby ten kompleks mógł się utworzyć należy do substratów dostarczyć pewną ilość energii. Minimalną ilość energii, jaką należy dostarczyć do substratów aby utworzyć kompleks aktywny nazywamy energią aktywacji reakcji ( $E_A$ ). Wielkość ta determinuje szybkość reakcji chemicznej. Dział chemii zajmujący się szybkością reakcji nazywamy kinetyką chemiczną. Równanie opisujące szybkość reakcji chemicznej  $A \rightarrow B$  ma postać:

$$r = kc,$$

gdzie  $r$  – szybkość reakcji,  $c$  – stężenie substratu,  $k$  – stała szybkości reakcji

Stała szybkości reakcji jest funkcją temperatury i energii aktywacji:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$$

gdzie  $e$  jest podstawą logarytmu naturalnego,  $A$  – współczynnikiem proporcjonalności, a  $R$  jest stałą gazową.

To ostatnie równanie od nazwiska jego odkrywcy, wybitnego szwedzkiego chemika Svantego Arrheniusa (1859 – 1927) nosi nazwę równania Arrheniusa. Energia aktywacji jest kolejną barierą reakcji chemicznej.

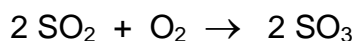
Chemikom zależy na tym, aby produkty reakcji otrzymywać szybko i z dużą wydajnością. W celu zwiększenia szybkości reakcji chemicznej należy podjąć działania zmierzające do obniżenia jej bariery aktywacyjnej, a więc do zmniejszenia energii aktywacji. W tym celu do reagentów dodaje się pewnych substancji zwanych katalizatorami. Zgodnie z definicją sformułowaną w 1895 r. przez Ostwalda katalizatorem nazywamy każde ciało, które dodane do reagentów zmienia szybkość reakcji i nie występuje w produktach tej reakcji. Współczesna definicja, zatwierdzona przez Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC – to organizacja w rodzaju parlamentu chemików) w roku 1972 brzmi: katalizator to substancja, której mała ilość przyspiesza reakcję chemiczną i która nie ulega przy tym zużyciu. Katalizator wstępuje w reakcję przynajmniej z jednym z reagentów i tworzy z nim stan przejściowy o znacznie niższej energii, niż w przypadku reakcji prowadzonej bez obecności katalizatora. Błędem jest zatem stwierdzenie, że katalizator nie bierze udziału w reakcji chemicznej. Można natomiast powiedzieć, że katalizator nie zmienia równania sumarycznego reakcji chemicznej. Wspomniana wyżej reakcja syntezy wody z pierwiastków opisywana jest tym samym równaniem, niezależnie od tego, czy biegnie w obecności, czy w nieobecności katalizatora. Katalizator działa w sposób cykliczny – po wytworzeniu cząsteczki produktu regeneruje się i bierze udział w kolejnych reakcjach tworzenia cząsteczek produktu reakcji. Zasadę działania katalizatora może przybliżyć następujący przykład: w trakcie zawodów lekkoatletycznych obserwujemy konkurencje skoku wzwyż i skoku o tyczce. W tym drugim wypadku zawodnik skacze prawie trzy razy wyżej niż bez tyczki! Tyczka może być użyta wielokrotnie i w zasadzie nie zużywa się w czasie skakania. Można



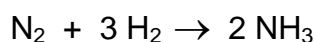


powiedzieć, że tyczka jest katalizatorem skoku. Katalizator nie wpływa na wartości parametrów termodynamicznych reakcji, co oznacza, że potencjał termodynamiczny danej reakcji pozostaje niezmienny, niezależnie od tego czy i jaki katalizator zastosujemy. Oznacza to, że nawet najbardziej skuteczny katalizator nie spowoduje tworzenia się zadowalających ilości produktów reakcji, jeśli, w zastosowanych warunkach, jej  $\Delta G \gg 0$ . W pierwszym rzędzie należy zatem tak dobrać warunki reakcji, aby przełamana została bariera termodynamiczna.

Zjawisko zmiany szybkości reakcji przez katalizatory nazywa się katalizą. Zjawisko to zaobserwował po raz pierwszy Pannetier w roku 1781. Stwierdził on, że dodatek niewielkich ilości kwasu powoduje hydrolizę skrobi. Pojęcie „kataliza” wprowadził na trwałe do chemii Berzelius w roku 1835. Jeszcze w XIX wieku podwaliny katalizy tworzyli tak wielcy chemicy, jak Ostwald, Kirchoff i Sabatier. Pierwsze przemysłowe zastosowania katalizy to reakcja utleniania tlenku siarki(IV) do tlenku siarki(VI) wobec platyny (1880 r. – obecnie powszechnie stosuje się katalizator wanadowy) w procesie otrzymywania kwasu siarkowego(VI)



oraz synteza amoniaku z wodoru i azotu w obecności katalizatora żelazowego (1910 r.)



Skuteczność katalizatora opisują dwie wartości: aktywność i selektywność. Aktywność to zdolność katalizatora do przyspieszania reakcji, mierzona na ogół liczbą moli produktu otrzymywanego w jednostce czasu w przeliczeniu na jednostkę masy katalizatora. Selektywność to zdolność do przyspieszania tylko jednej spośród wszystkich przemian, możliwych do przeprowadzenia w badanym układzie. Jeśli w wyniku reakcji otrzymano a moli substancji A, b moli substancji B oraz c moli substancji C, to związek A otrzymano z selektywnością

$$\frac{a}{a + b + c} \cdot 100\%$$

Wysoka selektywność jest bardzo pożądana – nie ma wówczas problemów z oddzieleniem głównego produktu reakcji od produktów ubocznych. Jeśli propan-2-ol przepuścić w temperaturze 400 °C przez złożę tlenku glinu, to w produktach reakcji otrzymamy propen z wydajnością i selektywnością blisko 100 %. Jeśli katalizatorem tej reakcji będzie miedź osadzona na tlenku krzemu – w produktach otrzymamy aceton z wydajnością ok. 95 %. Ten sam substrat wobec układu Ni/MgO ulega całkowitej przemianie do blisko 100 różnych związków. Pierwsze dwa katalizatory okazały się aktywne i selektywne, ostatni – aktywny, ale nieselektywny. Aby wyeliminować podejrzenie, że za tak głębokie przemiany propan-2-olu odpowiada jedynie fakt prowadzenia reakcji w bardzo wysokiej temperaturze, przeprowadza się ślepą próbę bez obecności katalizatora i w mieszaninie poreakcyjnej otrzymuje się



ponad 99,5 % substratu. Tak wielkie różnice pomiędzy wynikami reakcji prowadzonych wobec różnych katalizatorów wynikają z odmiennego składu ich powierzchni. Elementy powierzchni katalizatora, które bezpośrednio biorą udział w tworzeniu wiązań z reagentami nazywamy centrami aktywnymi.

Katalizatory, w zależności od tego, czy rozpuszczają się w reagentach reakcji, czy nie dzieli się na homogeniczne i heterogeniczne. Obecnie z tego podziału wyłącza się biokatalizatory, czyli tzw. katalizatory enzymatyczne. Katalizatory homogeniczne są z reguły związkami rozpuszczalnymi w środowisku reakcji, zawierającymi jony metali, będące centrami aktywnymi. Kontakt pomiędzy tymi centrami a reagentami odbywa się bezpośrednio w roztworze i nie jest niczym utrudniony. Dodatkowo każda cząsteczka katalizatora ma identyczną budowę, w szczególności zaś, identyczne sąsiedztwo centrów aktywnych. Z drugiej strony, w przypadku katalizatorów heterogenicznych (najczęściej ciał stałych), cząsteczka reagenta musi pokonać trudną drogę, aby dotrzeć do centrum aktywnego: musi przemieścić się w pobliże ciała stałego, pokonać granicę faz katalizator – reagenty, utworzyć kompleks aktywny na powierzchni katalizatora, przereagować i, na koniec, przebyć tę samą drogę w odwrotnym kierunku. Centra aktywne na powierzchni katalizatora stałego mogą różnić się otoczeniem, a przez to aktywnością. Przedstawione tutaj fakty wskazują na potencjalnie wyższą aktywność i selektywność katalizatorów homogenicznych w stosunku do heterogenicznych. Wyższa aktywność pozwala prowadzić reakcje w łagodniejszych warunkach, zaś wyższa selektywność ułatwia przetwarzanie mieszaniny poreakcyjnej. Dlaczego zatem ponad 80 % przemysłowych procesów katalitycznych przeprowadza się w układach heterogenicznych? Dzieje się tak dlatego, ponieważ układy te pozwalają na prowadzenie reakcji w ruchu ciągłym (katalizator znajduje się w reaktorze a reagenty stale przepływają przez jego złożę) oraz nie ma problemu z oddzieleniem katalizatora od reagentów. W jednym z procesów podczas przetwarzania ropy naftowej (m.in. w produkcji benzyn) stosuje się katalizatory heterogeniczne, które pracują nieprzerwanie w czasie 10 - 15 lat!

Typowy katalizator heterogeniczny zbudowany jest z 3 elementów: czynnika aktywnego, nośnika i promotora. Ten pierwszy składnik odpowiedzialny jest za aktywność katalizatora. Czynnikiem aktywnym mogą być metale a także tlenki lub siarczki metali. Nośnik jest najczęściej porowatym ciałem stałym, które oglądane w dużym powiększeniu przypomina pumeks. Istnieją metody pomiaru powierzchni nośników. Okazuje się, że często są to ciała stałe, których 1 gram posiada powierzchnię rzędu kilkuset metrów kwadratowych! Podstawowym zadaniem nośnika jest rozwinięcie powierzchni czynnika aktywnego a także nadanie mu odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i cieplnej. Promotor modyfikuje katalizator w ten sposób, aby hamować reakcje niepożądane.

Katalizatory są wszechobecne w przemyśle chemicznym. Ponad 92% wielkotonażowych produktów tego przemysłu w procesie produkcji posiada



przynajmniej jeden etap katalityczny. Produkcja paliw, tworzyw sztucznych, detergentów, nawozów sztucznych są przykładami technologii wykorzystujących zjawisko katalizy. Każdy z nas codziennie używa przedmiotów z polietylenu: torebki foliowe, w które pakujemy produkty spożywcze, folie, pojemniki, kubki na zimne napoje itp. Polietylen otrzymuje się w procesie polimeryzacji etenu (nazwa zwyczajowa – etylen), czyli łączenia się n cząsteczek  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  (monomerów) w jedną, wielką cząsteczkę o wzorze  $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$  (polimer). Liczba n może sięgać nawet kilkudziesięciu tysięcy. Do połowy ubiegłego stulecia polietylen otrzymywano metodą ciśnieniową, sprężając etylen do ciśnienia kilkuset atmosfer! Otrzymywany w ten sposób polimer był wprawdzie przezroczysty, ale charakteryzował się niską gęstością. Dopiero w 1951 r. w firmie Philips opracowano katalizator chromowy, który pozwalał polimeryzować etylen pod ciśnieniem 30 atm. W 1953 r. niemiecki chemik Karl Ziegler odkrył, że chlorek tytanu(IV) redukowany pewnym związkem glinu pozwala otrzymywać polietylen o wysokiej gęstości metodą bezciśnieniową. Historia odkrycia tego katalizatora zawiera pewien element przypadku. Ziegler przez kilka lat usiłował przeprowadzić polimeryzację etylenu wobec związków glinu. Niestety, liczne próby przeprowadzenia takiego eksperymentu kończyły się niepowodzeniem. Nieco zrezygnowany Ziegler postanowił wyjechać na urlop. Wyjeżdżając wypożyczył reaktor pracownikom sąsiedniego laboratorium. Kiedy wrócił i przeprowadził polimeryzację etylenu, stwierdził, że po raz pierwszy przebiegła ona zadowalająco. Po kilku następnych próbach okazało się, że reakcja znów przestała zachodzić. Ziegler zrozumiał, że przyczyną udanych prób polimeryzacji musiała być „wizyta” reaktora w sąsiednim laboratorium. Dowiedział się, jakie eksperymenty tam prowadzono i dodał do swojego układu składniki tam wykorzystywanego katalizatora. W ten sposób Ziegler dokonał odkrycia na miarę nagrody Nobla, którą uzyskał w roku 1963. Razem z nim nagrodę odbierał włoski uczoney Giulio Natta, który w roku 1955 opracował podobny katalizator do polimeryzacji propenu a w 1957 r. – technologię przemysłowego otrzymywania polipropylenu. Obaj uczeni nie darzyli się sympatią, gdyż każdy z nich uważał się za odkrywcę katalizatorów niskociśnieniowej polimeryzacji alkenów. Po ich śmierci układy te nazwano katalizatorami Zieglera-Natty, trwale łącząc nazwiska tych dwóch antagonistów. Współczesne katalizatory polimeryzacji alkenów są tak aktywne, że wobec katalizatora zawierającego 1 g tytanu można otrzymać tonę polietylenu. Z uwagi na tak olbrzymią różnicę mas katalizatora i polietylenu nie opłaca się odzyskiwać katalizatora z polimeru.

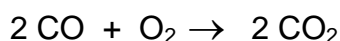
Katalizatory zmieniały i zmieniają naszą historię. Kiedy 8 sierpnia 1940 r. rozpoczęła się Bitwa o Anglię podstawowym problemem wyspiarzy była zbyt mała w stosunku do potrzeb liczba pilotów i samolotów. Co więcej, niemieckie samoloty myśliwskie Messerschmitt były szybsze od angielskich Spitfire, co dawało Niemcom przewagę w powietrzu. Gdyby taka sytuacja utrzymała się Niemcy zniszczyliby angielskie siły powietrzne (RAF) i mogliby bez przeszkód dokonać inwazji na wyspy



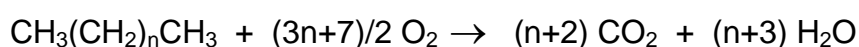
brytyjskie. Tak się jednak nie stało za sprawą pochodzącego z Łodzi słynnego naukowca Hermana Pinesa. Po dojściu Hitlera do władzy w 1933 r. rodzina Pinesa wyemigrowała do Stanów Zjednoczonych. Herman Pines był młodym chemikiem i zajmował się otrzymywaniem paliw motorowych wysokiej jakości. Stwierdził on, że w benzynie otrzymywanej w wyniku destylacji ropy naftowej znajdują się węglowodory o prostych łańcuchach. Wykazał także, że zastąpienie węglowodorów prostolańcuchowych węglowodorami rozgałęzionymi znacznie poprawia właściwości paliwa i opracował katalizatory do takiej przeróbki benzyny. W dzisiejszych czasach powiedzielibyśmy, że Pines opracował pierwsze paliwo wysokooktanowe. Zastosowanie takiej benzyny znacznie poprawiło osiągi Spitfire'ów i wydłużyło czas pracy ich silników. Niemcy utracili przewagę w powietrzu i musieli zrezygnować z planu inwazji na Anglię. W ten sposób katalizatory odwróciły bieg II Wojny Światowej.

Należy zauważyć, że w życiu codziennym spotykamy się nie tylko z substancjami otrzymanymi przy udziale katalizatorów ale także z samymi katalizatorami. W układach wydechowych samochodów montuje się specjalne tłumiki wypełnione substancją zawierającą niewielkie ilości platyny i rodu. Jest to trójfunkcyjny katalizator dopalania spalin. Do zadań tego katalizatora należą:

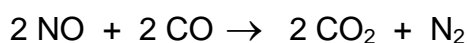
1. utlenienie tlenku węgla(II) do tlenku węgla(IV)



2. usunięcie ze spalin resztek benzyny

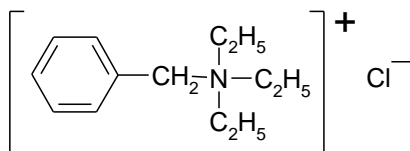


3. usunięcie ze spalin tlenków azotu



W ten sposób ze spalin zostają usunięte związki niebezpieczne dla środowiska.

W wielu reakcjach chemicznych, prowadzonych w syntezie organicznej, okazuje się, że jeden z reagentów znajduje się w fazie wodnej, a drugi w niemieszającej się z nią fazie organicznej. Z uwagi na ograniczony kontakt reagentów reakcje takie będą biegły z niewielką wydajnością lub nie pobięgną wcale. Na przełomie lat 60-tych i 70-tych ubiegłego stulecia stwierdzono, że dodatek do takiej mieszaniny reakcyjnej czwartorzędowej soli amoniowej, np. TEBA-Cl (chlorek benzylotrietyloamoniowy)



powoduje, że oczekiwana reakcja biegnie z wysoką wydajnością. Okazuje się, że czwartorzędowy kation amoniowy posiada zdolność transportowania anionów pomiędzy fazą wodną i organiczną. W ten sposób udało się pokonać kolejną barierę – granicę faz pomiędzy reagującymi związkami. Taką metodę prowadzenia reakcji

nazywa się katalizą przeniesienia międzyfazowego (PTC – Phase Transfer Catalysis). Metodę tę wykorzystuje się zarówno w laboratorium, jak i w praktyce przemysłowej.

Zgromadzone wyżej fakty wskazują, że obecnie kataliza jest bardzo ważną gałęzią chemii. Jakie są perspektywy rozwoju katalizy w nadchodzących latach? Wydaje się, że w dalszym ciągu poszukiwane będą aktywne i selektywne katalizatory do otrzymywania użytecznych związków. Szczególnie istotna jest tutaj rola selektywności nowych katalizatorów. Bardzo ważną rolę odgrywa dziś troska o środowisko naturalne: nowe technologie powinny być bezodpadowe, a więc nie powinny tworzyć się w nich trudne do zagospodarowania produkty uboczne. Wzrośnie rola procesów katalitycznych wspomaganych światłem słonecznym (fotokataliza) lub ultradźwiękami. Wzrośnie też liczba procesów prowadzonych wobec biokatalizatorów (enzymów). Katalizatory będą coraz częściej stosowane w otrzymywaniu związków o bardzo skomplikowanej budowie, mających zastosowanie w medycynie, perfumerii, czy przemyśle spożywczym.





## CZY MOŻNA POLUBIĆ CHEMIĘ ORGANICZNĄ?

**Michał Fedoryński**

**Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny**

Żeby coś polubić, trzeba najpierw wiedzieć co to jest, a także czy to coś jest warte obdarzenia uczuciem. Chemia organiczna niewątpliwie jest tego warta!

Chemia organiczna jest to chemia związków węgla. Definicję tę możemy znaleźć w powieści Bolesława Prusa „Lalka” – tak odpowiedział Stanisław Wokulski na pytanie profesora Geista: „Czy pan wiesz co to jest chemia organiczna?”. Nawiasem mówiąc zachęcam do lektury.

Chemię związków węgla wydzielono z całości chemii – nauki przyrodniczej, zajmującej się budową i własnościami substancji, ich przemianami (jakościowymi i ilościowymi) oraz warunkami, w których te przemiany zachodzą – z powodu olbrzymiej liczby związków tego pierwiastka. Obecnie znanych jest około 12 milionów związków węgla i liczba ich szybko rośnie, a tylko około 120 tysięcy związków wszystkich innych pierwiastków. Nazwa „związki organiczne” wywodzi się z czasów, kiedy uważano, że ich synteza może dokonywać się wyłącznie w organizmach żywych. W 1828 r. Friedrich Wöhler (1800-1882), wybitny chemik niemiecki, otrzymał w laboratorium mocznik – związek organiczny – tym samym obalając tę teorię. Ale nazwa pozostała.

Żeby polubić chemię organiczną, należy ją zrozumieć. Nie jest to nauka tak ścisła jak matematyka czy fizyka. Obejmuje ogromny materiał – miliony związków, setki reakcji, często nazwanych od nazwisk odkrywcy lub rodzaju przemiany chemicznej. Pamięciowe opanowanie tego obszernego materiału jest zadaniem bardzo trudnym – ale niecelowym! Chemia organiczna wykazuje wewnętrzną logikę. Można ją przedstawić w taki sposób, żeby tę logikę uwidocznic, wykazać podobieństwo i analogie wielu reakcji oraz zrozumieć podstawowe reguły decydujące o przebiegu reakcji. Ogromna liczba różnych reakcji to warianty i szczególne przypadki niewielkiej liczby procesów podstawowych, których przebieg jest determinowany strukturą reagentów oraz warunkami reakcji.

Atomy węgla łączą się ze sobą, a także z atomami innych pierwiastków za pomocą wiązań pojedynczych, podwójnych lub potrójnych, tworząc z reguły trwałe połączenia. Z tego samego zbioru pierwiastków można utworzyć wiele różnych połączeń (zjawisko izomerii – związków, mających odmienne własności fizykochemiczne i biologiczne). Atom węgla posiada na swej zewnętrznej powłoce cztery elektrony, tzw. elektrony walencyjne, wszystkie one uczestniczą w tworzeniu wiązań kowalencyjnych. Dwa pozostałe elektrony na pierwszej powłoce najczęściej



chemików nie interesują. „Chemia jest to fizyka zewnętrznych powłok elektronowych” – jak, nieco żartobliwie, powiedział Ernest Rutherford. Wiązania pojedyncze w cząsteczce metanu,  $\text{CH}_4$ , skierowane są ku narożom czworościanu foremnego, a kąt pomiędzy wiązaniami wynosi  $109,5^\circ$ . Wszystkie atomy, które są połączone z atomami węgla, tworzącymi wiązanie podwójne, leżą w jednej płaszczyźnie. Cząsteczki związków zawierających wiązanie potrójne są liniowe.

Możliwość tworzenia wiązań pomiędzy atomami węgla, a więc tworzenia łańcuchów prostych lub rozgałęzionych, a także związków cyklicznych – pierścieni zbudowanych z atomów węgla – jest specyficzną cechą tych atomów. Porównajmy strukturę elektronową atomów węgla i azotu. W atomie azotu występuje pięć elektronów na zewnętrznej powłoce elektronowej, ale tylko trzy z nich są wykorzystywane do tworzenia wiązań chemicznych. W cząsteczce amoniaku,  $\text{NH}_3$ , występuje więc para elektronów nie uczestnicząca w tworzeniu wiązań. Jeśli połączymy dwa atomy azotu wiązaniem pojedynczym (jak w cząsteczce hydrazyny,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , związku stosowanego m.in. jako paliwo w turbinach samolotów i promów kosmicznych), te wolne pary elektronów odpychają się, osłabiając wiązanie azot-azot. Zjawisko to nie występuje w przypadku atomów węgla, którego wszystkie elektrony walencyjne wykorzystane są do tworzenia wiązań.

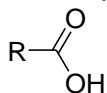
Nieskończona liczba możliwych związków organicznych może powodować zniechęcenie do przyswajania chemii organicznej, dodatkowo od rysowania skomplikowanych wzorów dużych cząsteczek może zboleć ręka. Ta druga trudność jest łatwa do pokonania: należy nauczyć się rysować wzory związków organicznych za pomocą wzorów kreskowych (patrz wykład), w których pomija się atomy węgla i wodoru. We wzorach tych atomy węgla znajdują się w punktach połączenia łamanych linii przedstawiających szkielet węglowy.

Na szczęście istnieją typy połączeń organicznych preferowane przez naturę. Możemy wyróżnić kilkanaście najważniejszych rodzajów związków organicznych różniących się grupami funkcyjnymi:

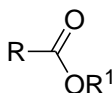
- węglowodory – składają się tylko z atomów węgla i wodoru. Wyróżniamy związki węgla i wodoru połączone w różny sposób wiązaniami pojedynczymi (tzw. węglowodory nasycone, alkany, np. metan, propan); związki węgla i wodoru zawierające jedno lub więcej wiązanie podwójne węgiel-węgiel (alkeny, np. etylen), związki zawierające wiązanie potrójne węgiel-węgiel (alkiny, np. acetylen), węglowodory aromatyczne (nazwa nie ma nic wspólnego z zapachem!), np. benzen – o nich nie będziemy mówić.
- alkohole – związki zawierające grupę OH (grupę hydroksylową), połączoną z podstawnikiem węglowodorowym, np. metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .
- aldehydy – związki zawierające grupę  $\text{C}=\text{O}$  (karbonylową), połączoną z atomem wodoru i podstawnikiem węglowodorowym, np. etanal (aldehyd octowy)



- ketony – związki zawierające grupę karbonylową, połączoną z dwoma podstawnikami węglowodorowymi, np. propanon (aceton),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
- kwasy karboksylowe i ich pochodne (estry, chlorki kwasowe, bezwodniki kwasowe itp.)



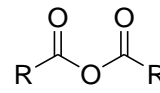
kwas karboksylowy



ester

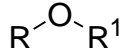


chlork kwasowy

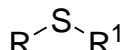


bezwodnik kwasowy

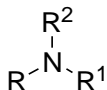
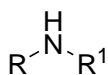
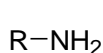
- etery



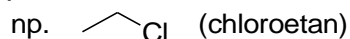
- siarczki



- aminy



- chlorowcopochodne

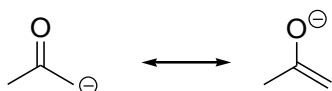


Wszystkie wymienione typy związków, a także wiele innych, w szczególności takie, które zawierają kilka takich samych lub różnych grup funkcyjnych, chemicy otrzymują na drodze syntezy organicznej. Jest to jedno z najważniejszych zadań chemii organicznej.

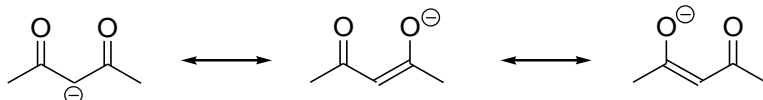
Dalszą dyskusję ograniczymy do reakcji jonowych. Jony z ładunkiem ujemnym lub dodatnim na atomie węgla nazywamy odpowiednio karboanionami lub karbokationami. Odgrywają one olbrzymią rolę jako związki pośrednie w wielu reakcjach. Związki organiczne nie występują z reguły w postaci jonów. Musimy te jony wytworzyć przed reakcją.

Najważniejszym sposobem wytwarzania karboanionów jest oderwanie protonu od atomu węgla połączonego z atomem wodoru. Dokonujemy tego działaniem zasady – związku posiadającego ładunek ujemny lub wolną parę elektronów. Jednak nie od każdego związku organicznego zawierającego wiązanie węgiel-wodór proton da się oderwać. Karboanion musi mieć możliwość stabilizacji, czyli rozproszenia ładunku ujemnego na więcej niż jeden atom. W cząsteczce metanu taka możliwość nie istnieje, istnieje natomiast np. w anionie utworzonym z acetonu. Można to przedstawić rysując dwa (lub więcej) wzory strukturalne, pokazujące różne położenie wiązań i ładunków elektrycznych. Wzory te przedstawiają nieistniejące w rzeczywistości struktury ze zdelokalizowanymi wiązaniami i ładunkiem umieszczonym na różnych atomach. Zaznaczamy to za pomocą strzałki z dwoma grotami, umieszczonej między wzorami struktur, które nazywamy granicznymi albo rezonansowymi. Rzeczywista budowa związków jest pośrednia między jednym,

a drugim wzorem granicznym. Dla anionu acetonu możemy narysować dwie struktury rezonansowe.

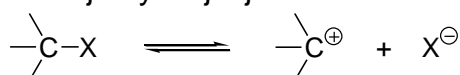


Dla anionu utworzonego z acetyloacetonu – trzy, ten anion jest lepiej stabilizowany w porównaniu z anionem acetonu i łatwiej go wytworzyć – innymi słowy do jego wytworzenia wystarczy użycie słabszej zasady.



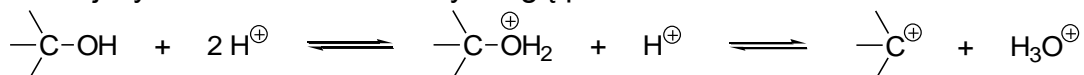
Najważniejsze metody generowania karbokationów to:

a) reakcje dysocjacji

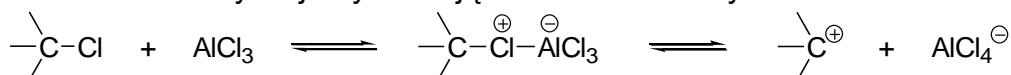


X = OH, OR, Cl, itp.

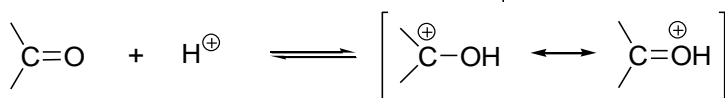
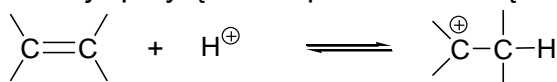
Proces ten jest energetycznie niekorzystny, gdyż oprócz energii dysocjacji wiązania C-X wymaga znacznej energii na rozdzielanie cząstek o przeciwnych ładunkach. Ta energia może być kompensowana przez energię solwatacji powstałych jonów w polarnych rozpuszczalnikach protonowych. Alkohole można przekształcać w karbokationy poprzez protonowanie grupy hydroksylowej i dysocjację wiązania węgiel-tlen w powstałej soli oksoniowej. Dla przesunięcia równowagi w prawo należy zmniejszyć nukleofilowość wody drogą protonowania.



Znaczne ułatwienie dysocjacji wiązania węgiel-chlor i wytworzenie karbokationu uzyskujemy traktując chlorowcoalkany kwasami Lewisa.

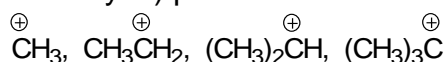


b) reakcje przyłączenia protonu do wiązań nienasyconych



Zależność między budową karbokationów a ich stabilnością ograniczymy do stwierdzenia, że podstawniki zdolne do oddawania elektronów zmniejszają ich deficyt na dodatnio naładowanym atomie węgla, a tym samym sprzyjają

stabilizacji karbokationu. Atom wodoru jest słabym donorem elektronów, a więc karbokation metylowy nie jest stabilizowany. Zastąpienie atomu wodoru w kationie metylowym podstawnikami węglowodorowymi (grupami alkilowymi) prowadzi do wzrostu stabilizacji karbokationu. W szeregu:

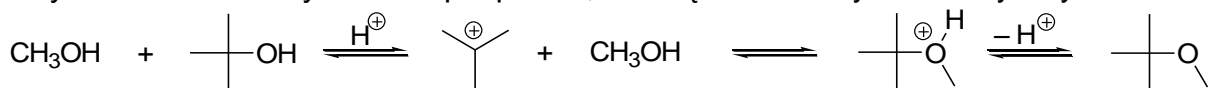


stabilizacja karbokationów rośnie z lewa na prawo.

Jest rzeczą oczywistą, że w jednym naczyniu reakcyjnym nie można jednocześnie wytworzyć karboanionu i karbokationu.

Rozpatrzmy po jednym przykładzie reakcji z udziałem karbokationów i karboanionów.

Dodanie do mieszaniny alkoholu t-butyłowego  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  i metanolu katalitycznej ilości kwasu siarkowego (źródło protonu) powoduje protonowanie atomu tlenu grupy hydroksylowej w obu alkoholach z utworzeniem odpowiednich kationów oksoniowych. Są to procesy odwracalne. Jednakże tylko z kationu oksoniowego utworzonego z alkoholu t-butyłowego może nastąpić odszczepienie cząsteczki wody z utworzeniem karbokationu t-butyłowego, gdyż jest on dobrze stabilizowany. Karbokation t-butyłowy tworzy się więc selektywnie w tym procesie. Karbokation ten może wstąpić w reakcję z atomem tlenu grupy hydroksylowej metanolu, a utworzony nowy kation oksoniowy odszczepia proton, tworząc eter t-butyłowo metylowy.



Eter ten jest cennym dodatkiem do paliw (poprawia liczbę oktanową), produkowanym na skalę przemysłową. W przemyśle zamiast alkoholu t-butyłowego stosuje się tańszy izobuten (2-metylopropen), który w reakcji z protonem daje karbokation t-butyłowy (patrz druga metoda generowania karbokationów).

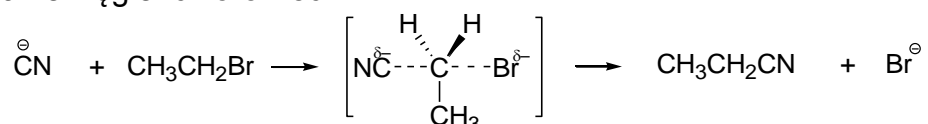
Oczywiście można zapytać czy karbokation t-butyłowy nie może utworzyć kationu oksoniowego z cząsteczką alkoholu t-butyłowego – prowadziłoby to do eteru di-t-butyłowego. W rzeczywistości proces ten zachodzi w niewielkim stopniu, gdyż podstawnik t-butyłowy jest bardzo "objętościowy" i kontakt między alkoholem t-butyłowym i kationem oksoniowym utworzonym z tego alkoholu jest z powodów przestrzennych utrudniony. Można zminimalizować tworzenie eteru di-t-butyłowego, prowadząc proces w nadmiarze metanolu, tym samym zwiększając szansę na kontakt karbokationu t-butyłowego z tym alkoholem. Logiczne, prawda?

Jedną z najważniejszych metod tworzenia wiązań węgiel-węgiel, a więc powiększania łańcucha węglowego, jest tzw. alkilowanie karboanionów chlorowcoalkanami. Przypomnijmy w tym miejscu, że elektroujemność jest to zdolność atomu w cząsteczkach związków chemicznych do przyciągania elektronów. Elektroujemność atomów w szeregu B, C, N, O, F rośnie z lewa na prawo, gdyż przy tej samej ilości powłok elektronowych (dwie) ładunek jądra rośnie z lewa na prawo. Z drugiej strony w szeregu chlorowców F, Cl, Br, I elektroujemność maleje z lewa na



prawo, gdyż wprowadzie ładunek jądra rośnie z lewa na prawo, ale odległość zewnętrznej powłoki elektronowej od jądra też jest coraz większa (pięć powłok w przypadku atomu jodu) i oddziaływanie zewnętrznych elektronów z jądrem jest słabsze (tzw. efekt ekranowania). Fluor jest najbardziej elektroujemnym spośród wszystkich atomów. Wiązanie atomu węgla z bardziej od niego elektroujemnym atomem jest spolaryzowane, oznacza to iż gęstość chmury elektronowej w pobliżu bardziej elektroujemnego atomu jest większa niż w pobliżu atomu węgla. W cząsteczce jodku, bromku lub chlorku alkilu (np. 1-chlorobutan) wiązanie węgiel-chlorowec jest więc spolaryzowane, gęstość elektronowa w pobliżu atomu węgla połączonego z atomem chloru jest mniejsza w porównaniu z gęstością w pobliżu atomu chloru.

W reakcji chlorowcoalkanu np. z jonem cyjankowym  $\text{CN}^-$  ma miejsce atak tego anionu na atom węgla obdarzony cząstkowym ładunkiem dodatnim związanym z atomem chlorowca. Niekorzystne (odpychające) oddziaływanie karboanionu z chlorowcem niosącym cząstkowy ładunek ujemny jest najmniejsze, a więc jego zbliżenie do atomu węgla związanego z chlorowcem jest najbardziej korzystne energetycznie, gdy następuje od strony przeciwnej w stosunku do atomu chlorowca. Prowadzi to do stanu przejściowego o geometrii liniowej, w którym anion cyjankowy jest częściowo związany z atomem węgla, podczas gdy wiązanie węgiel-chlorowec nie uległo jeszcze całkowitemu rozerwaniu. Pamiętaj, że stan przejściowy to nie to samo co związek pośredni! Stan przejściowy to struktura, która wykazuje maksimum energii przy przejściu od substratów do produktów. Nie można go wyodrębnić (wydzielić). Występują w nim częściowo utworzone wiązania lub takie, które niecałkowicie uległy rozpadowi. W stanie przejściowym omawianej reakcji synchronicznie tworzy się nowe wiązanie węgiel-anion cyjankowy i rozrywa stare wiązanie węgiel-chlorowec.



Ten sposób przebiegu reakcji nosi nazwę podstawienia nukleofilowego dwucząsteczkowego  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

W podobny sposób można przy dzisiejszym stanie wiedzy wytłumaczyć przebieg większości reakcji organicznych. Mam nadzieję, że dostrzegasz w tym pewną logikę. Mimo, że do dziś chemia organiczna jest w głównej mierze nauką eksperymentalną, często potrafimy przewidzieć przebieg nieznannej reakcji, natomiast niemal zawsze potrafimy objaśnić przebieg reakcji znając jej wynik.

To, co cię może jeszcze zniechęcić, to skomplikowane nazwy. Obejrzyj drugą część wykładu. Nie martw się, w miarę postępującego procesu starzenia, przyswoisz znaczną liczbę nazw zwyczajowych. One z reguły wystarczają chemikom do porozumiewania się.

Mam nadzieję, że ten krótki wykład nie odstraszył was od studiowania w przyszłości chemii w ogólności, a chemii organicznej w szczególności. Jedyne słuszna odpowiedź na tytułowe pytanie „Czy można polubić chemię organiczną?” brzmi: nie tylko można, ale trzeba. Zainteresowanych odsyłam (na początek) do dwóch świetnych podręczników autorstwa Przemysława Mastalerza: „*Elementarna chemia organiczna*”, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 1998 oraz „*Chemia organiczna*”, to samo wydawnictwo, 2000.



## WIESZ CO JESZ – CHEMIA SPOŻYWCZA

**dr inż. Aneta Pobudkowska-Mirecka**

Organizm ludzki jest w istocie niezwykle skomplikowaną „fabryką chemiczną”. Bez posługiwania się stężonymi kwasami, dużymi ciśnieniami i wysokimi temperaturami przeprowadzane są w ciele ludzkim nieustannie najbardziej złożone operacje chemiczne w sposób wręcz idealny. Jeszcze nie znamy wszystkich szczegółów, dotyczących przebiegu tych procesów, ale badania wielu sławnych fizjologów i chemików sporo nam już w tej dziedzinie wyjaśniły. Organizm ludzki, aby mógł istnieć, potrzebuje szeregu substancji organicznych, które są niezbędne do budowy i uzupełniania składników ciała. W przeciwieństwie do roślin człowiek – tak samo zresztą jak i zwierzę – nie jest w stanie wytwarzać substancji organicznych z materiału nieorganicznego. Poza tym organizm ludzki potrzebuje energii, która jest niezbędna zarówno do podtrzymywania ciepłoty ciała, jak też do wykonywania pracy.

Zanim przejdziemy do omawiania budowy i właściwości chemicznych związków odgrywających zasadniczą rolę w istnieniu życia na Ziemi, zapoznajmy się z pewnym pojęciem, odgrywającym ogromną rolę w procesach życiowych.

Weźmy np. parę butów. Porównując buty z jednej pary możemy stwierdzić, że ich cechy fizyczne: wygląd, kolor, masa itp. Są jednakowe, ale... nie są to te same buty. Jeden z nich jest „lewy”, a drugi „prawy”. Jeśli obejrzymy lustrzane odbicie lewego buta, to stwierdzimy, że jest od identyczny z prawym i oczywiście odwrotnie. Para tych samych butów nie jest identyczna, ale mają się te buty tak do siebie, jak przedmiot i jego odbicie lustrzane.

*O przedmiocie, który nie jest identyczny ze swoim odbiciem lustrzanym, mówimy, że jest **chiralny**. Fakt nieidentyczności przedmiotu i jego lustrzanego odbicia nosi nazwę **chiralności**.*

Chiralność jest nieodłącznie związana z naszym życiem. Chiralne są np. niektóre części ciała: ręce, nogi, uszy itp., przedmioty codziennego użytku: buty, rękawiczki, śruby, nakrętki, drzwi, okna, i niektóre ich elementy itd. Chiralne jest poza tym nasze pismo, ruch samochodowy, ruch wskazówek zegara. Czynnikiem decydującym o tym, czy dany przedmiot jest chiralny, są jego elementy symetrii: płaszczyzna, środek i oś symetrii. Obiekt jest chiralny wówczas, gdy nie ma

Co jemy?

- Artykuły spożywcze jako związki chemiczne.
- Białko nie tylko w kurzym jajku.
- Oranżada smaczna i zdrowa?
- Związki „E”, czy na pewno są szkodliwe?

płaszczyzny ani środka symetrii, może natomiast mieć oś symetrii. Zawsze jednak warunkiem koniecznym i wystarczającym jest nieidentyczność przedmiotu z jego lustrzanym odbiciem.

Pojęcie chiralności nie ogranicza się tylko do makroświata, jest ono przydatne także do opisu budowy cząsteczek. Model należący do jednej z grup jest lustrzanym odbiciem modelu z drugiej grupy. Przykładem jest np. bromochlorofluorometan.

*Występowanie cząsteczek związków chemicznych w dwóch nieidentycznych odmianach, będących swoimi odbiciami lustrzanymi, nosi nazwę **izomerii optycznej**. Izomeria optyczna występuje wówczas, gdy cząsteczki danego związku są chiralne.*

Zróbmy wycieczkę w chemię żywności

Człowiek tak jak wszystkie żywe stworzenia musi odżywiać się, by podtrzymać czynności życiowe swego organizmu. Odżywianie jest procesem przyswajania przez organizm określonych substancji. Wiele roślin i zwierząt służy nam jako źródło pożywienia. Jadłospisy Europejczyka, Chińczyka czy Indianina z dżungli Amazonii różnią się między sobą. Jeden daje pierwszeństwo mięsu i ziemniakom, drugi ryżowi, a trzeci – owadom i owocom. W jaki sposób tak różne pożywienie może służyć jednemu celowi? Chemicy ustalili, że żywność zawiera przede wszystkim trzy składniki – **białka, tłuszcze i węglowodany**. Dodatkowymi składnikami żywności są woda, sole i witaminy.

W naszym organizmie wszystkie pokarmy są trawione i przekształcane w cukry, lipidy i białka, które zawarte są w różnych proporcjach, ale zawsze substancje złożone muszą być rozłożone na substancje proste, odżywcze. Te zaś są wykorzystywane jako źródło energii i do tworzenia nowych substancji złożonych. Rozkładanie pokarmów nie zatrzymuje się na cukrach, lipidach i białkach.

Wiele potraw, które codziennie spożywamy, zawiera **cukier**. Od bardzo dawna znamy cukier trzcinowy (sacharozę), który występuje w wielu roślinach i owocach – na przykład w brzoskwinjach, morelach, gruszkach, a przede wszystkim w łodygach trzciny cukrowej i w grubych, mięsistych korzeniach buraka cukrowego. Słodkie winogrona i czereśnie zawierają cukier gronowy (glukozę) i cukier owocowy (fruktozę). Słodki smak świeżego mleka pochodzi od cukru mlekowego (laktozy). Cukierki ślazowe przeciw kaszlowi zawierają jako aktywny składnik cukier słodowy (maltozę), który rozpuszcza się w wydzielinach błon śluzowych. Popróbujmy językiem różnych rodzajów cukru – nie są one jednakowo słodkie. Jeżeli cukrowi trzcinowemu przypisać „stopień słodczy” równy 10, to cukier gronowy będzie miał stopień równy 7, a cukier mlekowy – 2.

Cukier gronowy jest przyswajany przez organizm bez trawienia – w niezmięnionej postaci trafia do obiegu krwionośnego. Jest skutecznym środkiem wzmacniającym. Chorym, którzy nie mogą jeść, podaje się glukozę bezpośrednio do krwi za pomocą kroplówek. Do wykrywania cukru gronowego chemicy używają tzw. Roztworu Fehlinga. Ponieważ odczynnik ten jest niebezpieczny i trudno dostępny, można posłużyć się papierkami wskaźnikowymi dla chorych na cukrzycę



(glukotestem), które można dostać w aptece. Ludzie chorzy na cukrzycę wydają cukier gronowy w moczu. Glukotest służy do badania moczu w celu wcześniejszego wykrycia choroby.

Węglowodany ze względu na budowę chemiczną i właściwości fizyczne można podzielić na trzy grupy:

- *Monosacharydy* – cukry proste, związki rozpuszczalne w wodzie o słodkim smaku.

- *Oligosacharydy* – cukry złożone, zbudowane z dwu (dwucukry), trzech (trójcukry) lub kilku cząsteczek cukrów prostych, rozpuszczają się w wodzie, posiadają słodki smak i rozkładają się po hydrolizie na cukry proste.

- *Polisacharydy* – wielocukry, związki trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie, rozkładają się pod wpływem kwasów i zasad lub odpowiednich enzymów na dwucukry a ostatecznie na cukry proste.

W chłodne dni zimowe stykamy się często z czarnym węglem, przechodząc obok kotłowni lub wrzucając go do pieca w domu, ale o wiele częściej słodzimy sobie herbatę białym cukrem. Czy w takich chwilach zastanawiamy się, że ta sama materia – węgiel – wchodzi w skład zarówno cukru, jak i węgla? Owińmy wokół kostki cukru kawałek drutu, zostawiając jeden koniec dłuższy, aby posłużył on nam jako rączka. Trzymając tak uwiązano kostkę cukru, wkładamy ją w płomień świecy. Nie zauważymy na cukrze żadnych specjalnych zmian, z wyjątkiem czarnego nalotu powstałego z sadzy palącej się świecy. Ale kiedy popiołem z papierosa posypimy kostkę cukru i zbliżymy do płomienia w sekundę pojawi się niebieskawy płomynek, podczas gdy czarna, błyszcząca masa zawierająca węgiel zacznie kapać, wypuszczając kłębki dymu. Czy cukier się spalił? Rozłożyliśmy cukier na jego składniki – tlen i wodór w postaci pary wodnej oraz na węgiel. Wiemy, że spalaniem nazywamy łączenie się ciał z tlenem. Ale co spalało się w naszym doświadczeniu? Spalał się jednak cukier, gdyż łączył się w powietrzu z tlenem i dopiero wtedy rozkładał się na węgiel i parę wodną. Cukier, który pobiera organizm, powoli spala się on na dwutlenek węgla i wodę, wiążąc się z tlenem, który oddychając wprowadzamy do organizmu. Dwutlenek węgla, który przy tym powstaje, pozbywamy się wydychając go. Podczas tego procesu wydziela się ciepło, które jest niezbędne naszemu organizmowi do pełnienia jego czynności życiowych. Jedna kostka cukru wyzwala przy spalaniu 4 kalorie, bez względu na to czy spala się ona nagle w ogniu, czy też powoli w organizmie człowieka. Proces spalania cukru w organizmie jest przyspieszany przez żelazo, które znajduje się we krwi. Odgrywa ono rolę katalizatora, samą swoją obecnością umożliwia i przyspiesza utlenianie cukru.

A teraz napełnijmy probówkę do połowy gorącą wodą i mieszając dodajmy łyżeczkę mąki. Następnie wpuśćmy do roztworu dwie lub trzy krople jodyny. Ciecz nabiera ciemnoniebieskiego zabarwienia. W tym doświadczeniu poznaliśmy dwie ważne substancje chemiczne – jod i skrobię. Jod jest pierwiastkiem, który tworzy ciemnopurpurowe kryształy; jodyna jest jego roztworem w alkoholu. Skrobia jest



związkiem chemicznym węgla, tlenu i wodoru, który często występuje w roślinach. Niebieski kolor, który był widoczny w doświadczeniu, pochodzi od zawartej w mące skrobi, która reaguje z jodem tworząc niebieskoczarowy związek. Po tym kolorze chemicy poznają, że jakaś substancja zawiera skrobię. Na potwierdzenie można samemu zbadać starty kartofel oraz nawilżony kawałek białego chleba. Zarówno w ziemniakach, jak i w zbożu skrobia jest podstawowym składnikiem. Z ziemniaków była ona często dawniej wyodrębniana we własnym zakresie przez gospodynie domowe. Ziemniaki starannie ucierano i wyciskano przez kawałek płótna. Skrobia osadzała się na spodzie uzyskanej w ten sposób cieczy.

Skrobia jest złożonym połączeniem węgla, tlenu i wodoru, znajduje się ona w roślinach, jest bardzo ważnym składnikiem pokarmów, dostarcza bowiem energii ludzkiemu organizmowi. W wyniku procesów zachodzących w organizmie zostaje przekształcona w pewien rodzaj cukru. Cukier ten tkanki ludzkie mogą zużywać bezpośrednio. Szczególnie dużo skrobi zawiera pszenica i inne zboża, poza tym ryż i ziemniaki. Dlatego też chleb oraz dania z ryżu i ziemniaków są pożywne. W przemyśle skrobia ma wielorakie zastosowanie. Tak np. w przemyśle włókienniczym używa się jej do usztywniania tkanin, poza tym skrobia nadaje tkaninom gładkość. Używana jest również do wyrobu klejów, a nawet składników niektórych materiałów wybuchowych.

Węglowodany, wytwarzane przez rośliny zielone w procesie fotosyntezy chlorofilowej, są dla naszego organizmu najważniejszym źródłem energii. A czerpiemy ją głównie ze skrobi pochodzącej z chleba, makaronu i ryżu. Molekuły skrobi i innych cukrów złożonych są rozkładane w organizmie na cukry proste, jak glukoza w winogronach czy fruktoza, cukier występujący w owocach. Z chemicznego punktu widzenia glukoza i fruktoza są bardzo podobne, mają ten sam wzór  $C_6H_{12}O_6$  i dostarczają tę samą ilość ciepła. Nawet stosunkowo niewielkie różnice chemiczne rozpoznawane są jednak przez nasze hormony: glukoza nie może brać udziału w przemianie materii bez insuliny, fruktoza natomiast może. Zarówno jedna, jak i druga w procesie fermentacji, za sprawą drożdży, dają alkohol (etylowy) i dwutlenek węgla. Natomiast sacharoza jest właśnie tym, co potocznie nazywamy cukrem, jest ona dwucukrem. Jej molekula pod wpływem kwasów rozkłada się i daje jedną molekułę glukozy i jedną fruktozy, podobnie jak to dzieje się w naszych procesach trawiennych. Inne węglowodany to maltoza i laktoza (dwucukry), podczas gdy skrobia, glikogen i celuloza mają molekuly dłuższe, ale złożone z monomerów (powtarzających się jednostek) glukozy.

Kolejną grupą związków, która odgrywa znaczącą rolę w naszym pożywieniu to **tłuszcze**. Pod względem chemicznym są to estry gliceryny i kwasów karboksylowych najczęściej o długich łańcuchach węglowych nazywanych kwasami tłuszczowymi. Tłuszcze naturalne są mieszaninami estrów występujących w organizmach roślinnych i zwierzęcych. Można je więc podzielić na tłuszcze pochodzenia zwierzęcego (masło, smalec, słonina, tran) i tłuszcze pochodzenia roślinnego (oleje:



rzepakowy, sojowy, słonecznikowy, oliwa z oliwek, masło kakaowe). Tłuszcze można jeszcze podzielić na tłuszcze stałe i ciekłe. W skład pierwszych, które mogą być twarde lub maziste, w większości wchodzi reszty kwasów nasyconych, natomiast w tłuszczach ciekłych są obecne reszty kwasów nienasyconych. Masło jest tłuszczem zawierającym około 3% kwasu masłowego  $C_3H_7COOH$ . Tłuszcze zwierzęce są na ogół stałe (wyjątkiem jest tran), natomiast tłuszcze roślinne są ciekłe (wyjątkiem jest masło kakaowe).

Kiedy rozgnieciemy zawinięte w bibułę ziarna siemienia lnianego lub jądro włoskiego orzecha, to widzimy tłusta plamę, gdy rozwiniemy bibułę. A gdy umieścimy kawałek smalcu w probówkach, i do jednej dolejemy trochę wody, a do drugiej dolejemy trochę benzyny, to zauważymy, że smalec nie rozpuścił się w wodzie natomiast rozpuścił się w benzynie. Jaki z tego doświadczenia możemy wyciągnąć wniosek? Tłuszcze są związkami o budowie niepolarnej, dlatego nie rozpuszczają się w wodzie, a dobrze rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych. Tłuszcze pływają po powierzchni wody, co oznacza, że mają gęstość mniejszą od gęstości wody. Jako mieszaniny, nie mają ściśle określonej temperatury topnienia. Topnieją w pewnym przedziale temperatur, np. masło od  $30^{\circ}C$  do  $36^{\circ}C$ .

Fakt, że tłuszcze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych można wykorzystać do wydzielania olejów i tłuszczów z odpowiednich surowców. Taki proces nazywa się ługowaniem lub ekstrakcją. Często otrzymuje się tłuszcze przez wytłaczanie mechaniczne. Tłuszcze zwierzęce otrzymuje się przez wytapianie z surowców.

A żeby dowiedzieć, z czego składają się tłuszcze ogrzejmy nieco margaryny w tyglu i zapalmy wydzielającą się parę. Obserwujemy intensywne powstawanie sadzy, a suche szkiełko trzymane nad płomieniem pokrywa się wilgocią. Na podstawie tego doświadczenia możemy stwierdzić, że pierwiastki zawarte w tłuszczach to węgiel, wodór i tlen.

Tłuszczami, których używamy najczęściej są masło i margaryna. Oba produkty nie są chemicznie czystymi tłuszczami, zawierają także wodę, cukier mlekowy i witaminy. Woda (około 20%) jest w nich rozproszona w postaci maleńkich kropelek – taka mieszanina nazywa się emulsją. Dzięki temu masło i margaryna są lekko strawne. Masło długo przechowywane jętczeje.

A jak zachowuje się olej roślinny w wodzie bromowej? W zetknięciu z oliwą z oliwek (lub innym olejem roślinnym) woda bromowa ulega odbarwieniu. Wskazuje to na obecność w ciekłych tłuszczach roślinnych reszt nienasyconych kwasów tłuszczowych. Brom ulega przyłączeniu (addycji) do wiązań podwójnych, a tłuszcz zmienia stan skupienia na stały. W przemyśle proces utwardzania tłuszczów prowadzi się poprzez katalityczne uwodornienie. Produktem całkowitego uwodornienia trioleinianu gliceryny jest tristearynian gliceryny. Uwodornione tłuszcze stosuje się do produkcji margaryny. Jest to emulsja otrzymana z częściowo utwardzonych olejów roślinnych, wzbogacona witaminami oraz substancjami



polepszającymi smak i zapach. Emulgatorem zapewniającym trwałość margaryny jest lecytyna.

Podczas ogrzewania rozpuszczonego w alkoholu smalcu z dodatkiem wodorotlenku sodu na powierzchni mieszaniny pojawia się piana. W wyniku reakcji powstało mydło i glicerol. Tłuszcz uległ hydrolizie zasadowej, zwanej od jej produktów reakcją zmydlania tłuszczów. Zasadowa hydroliza tłuszczów jest stosowana w przemyśle do otrzymywania mydła. W procesie tym zużywa się gorsze gatunki tłuszczów. Hydroliza tłuszczów zachodzi także w organizmach człowieka i zwierząt. Wprowadzone wraz z pokarmem tłuszcze są emulgowane, a następnie ulegają hydrolizie pod wpływem enzymów, zwanych lipazami. Wolne kwasy tłuszczowe ulegają dalszemu rozpadowi i utlenieniu. Nadmiar tłuszczów, które są substancjami ciężkostrawnymi, nie jest pożądany w pożywieniu, odkłada się bowiem jako tkanka tłuszczowa w różnych częściach organizmu. Tłuszcze są dla zwierząt i człowieka surowcem energetycznym, są także materiałem izolacyjnym, chroniącym organizm przed utratą energii i wody, oraz surowcem zapasowym. Rośliny gromadzą tłuszcz jako materiał zapasowy w nasionach i owocach. Zapotrzebowanie organizmu ludzkiego na tłuszcze zależy od temperatury otoczenia i od trybu życia. Zimą, a także podczas intensywnego wysiłku fizycznego wzrasta zapotrzebowanie na energię i wówczas należy spożywać więcej tłuszczów.

Zarówno zwierzęta, jak i rośliny potrzebują zawsze energii do życia. Jednak pokarmy, z których można ją czerpać, nie zawsze są dostępne. Konieczne więc są zapasy umożliwiające przeżycie okresy postów, sen zimowy czy okres poprzedzający kiełkowanie nasion. Źródłami tłuszczów dla naszego organizmu są oleje i masło, ale również tłuszcze obecne w mięsie, w serach, w orzechach. Nasz organizm rozkłada je i uzyskuje z nich energię, a jeśli nie ma ich w ilości wystarczającej, syntezuje tłuszcze ludzkie, które odkłada w komórkach tłuszczowych jako zapasy energii. Jeden gram tłuszczu dostarcza dwukrotnie więcej kalorii niż jeden gram cukrów. O ile cukry są rozpuszczalne w wodzie, a więc łatwo rozkładalne przez enzymy, a tyle tłuszcze nie rozkładają się w wodzie, wymagają dłuższego trawienia. Dopiero w jelicie, dzięki solom żółciowym, są emulgowane, czyli rozbijane na drobnutkie kropelki zawieszony w wodzie, i rozkładane przez specjalne enzymy, lipazy.

## **Białka**

*Związki wielkocząsteczkowe o najbardziej skomplikowanej strukturze, jakie wytworzyła przyroda. Białkami umownie nazywa się polipeptydy złożone z więcej niż 100 reszt aminokwasów. Słyszac słowo „białko” myślimy w pierwszej chwili o białej części kurzego jajka. W rzeczywistości białka znajdują się we wszystkich komórkach organizmów roślinnych i zwierzęcych. Całe Życie jest zbudowane z białek. Tylko rośliny potrafią wytwarzać białka z substancji nieorganicznych. Zwierzęta i ludzie budują własne białka z białek roślinnych spożywanych w żywności.*



Gdy w pięciu próbkach umieścimy białko jaja kurzego, pierwszą próbkę ogrzejemy, do następnych dodamy po kilka kropli: alkoholu etylowego, roztworu azotanu ołowiu, roztworu formaliny i stężonego kwasu solnego, następnie do każdej próbki dodamy wody, to zaobserwujemy, że we wszystkich próbkach powstał biały osad ściętego białka, który nie rozpuszcza się po dodaniu wody. Pod wpływem temperatury i dodanych odczynników nastąpił nieodwracalny proces zwany denaturacją białka. Polega on na trwałym zniszczeniu wyższych struktur białka przy zachowaniu jedynie struktury pierwszorzędowej, a niekiedy także i drugorzędowej. Takie białko nie traci swoich wartości odżywczych, ale zanika jego czynność biologiczna. Wysoka temperatura, stężone roztwory kwasów, alkohole, sole metali ciężkich czy formalina powodują denaturację białka.

Za pomocą prostych reakcji możemy oznaczyć substancje białkowe, dodając do roztworu białka roztwór sodu i roztwór siarczanu miedziowego. Roztwór białka zabarwia się na fioletowo. W analogiczny sposób można na zawartość białka różne artykuły spożywcze. Białka możemy zatem rozpoznawać po fioletowym zabarwieniu wywołanym przez dodanie do nich roztworu sodu (lub zasady sodowej) oraz roztworu  $\text{CuSO}_4$ .

Kiedy zobaczymy prawdziwe kurze jajko na dnie butelki, której szyjka jest dużo węższa od niego, z ogromnym zdziwieniem spytamy: w jaki sposób całe w skorupce jajko dostało się do butelki? Nic prostszego, potrzebujemy tylko odrobinę cierpliwości. Zanurzamy jajko w mocnym occie i zostawiamy je przez jeden lub najwyżej dwa dni. Tyle czasu starczy, aby skorupka zmiękła. Kwas octowy działa bowiem na węglan wapnia z którego zbudowana jest skorupka jajka i powoduje jej mięknięcie. Naciskając ostrożnie palcami, wpychamy jajko ostrożnie do butelki. Pozostaje nam jeszcze dokonać ponownego utwardzenia skorupy. W tym celu wlewamy do butelki bardzo rozcieńczony roztwór sodu w wodzie. Roztwór tak często zmieniamy, dopóki skorupka nie stwardnieje.

Białka, czyli proteiny, są pierwotnymi substancjami życia. U człowieka stanowią około 16% wagi ciała (woda stanowi 70%), ale są najważniejszymi substancjami do budowy komórek i organizmu, jak również dla jego funkcjonowania: białkami są enzymy, i hormony regulujące wszystkie procesy organiczne. Hemoglobina, białko czerwonych ciałek krwi, składa się z 574 aminokwasów, hemocyjanina ślimaków ma ciężar molekularny ponad 6 000 000 (ciężar molekularny wody wynosi 18). Chodzi tu więc o ogromne molekuly, które skręcając się i splątując, mogą przyjmować najrozmaitsze kształty, nie w sposób przypadkowy, lecz z bardzo wysoką specyfiką. Białkami są enzymy, aktywnie działające na konkretne substancje i rozpoznające najdrobniejsze różnice chemiczne; czasami enzym działa na jakiś związek, a nie działa na jego izomer, to jest związek o tych samych składnikach, ale ułożonych w odmienny sposób.





## HISTORIA MYCIA, PRANIA I UPIĘKSZANIA

*Dr inż. Joanna Głowczyk*

### **Wstęp**

Mydło należy do bardzo starych kosmetyków pielęgnacyjnych.

Produkcję preparatów do mycia otrzymywanych przez ogrzewanie oliwy z popiołem z wodorostów morskich znali mieszkańcy basenu Morza Śródziemnego od Starożytności. Za prekursorów otrzymywania i stosowania mydła uważa się Fenicjan. Od Fenicjan wiedzę tę przejęli Arabowie i to dzięki nim umiejętność produkcji mydła została rozpowszechniona w średniowiecznej Europie.

*Z informacji podanych przez Pliniusza (I w n.e.) wynika, że Galowie (mieszkający na terenach dzisiejszej Francji) myli się specyfikiem otrzymywanym z tłuszczu i popiołu z drewna bukowego.*

W Średniowieczu potentatami produkcji mydła byli Hiszpanie – nauczyli się tego właśnie od Arabów zajmujących wówczas Półwysep Iberyjski. Mydło produkowano z oleju z oliwek. Drzewa oliwkowe rosły i owocowały dobrze w tamtejszym klimacie, czyli był dostępny podstawowy surowiec tłuszczowy, a rolę zasady pełnił popiół z roślin morskich zawierający węglany sodu i potasu. Dopiero w następnych stuleciach (okres Odrodzenia) umiejętność produkcji i potrzeba używania mydła rozprzestrzeniała się po Europie chociaż aż do XIX w. nie był to produkt ani tani, ani powszechnie używany.

Możliwość produkcji taniego mydła pojawiła się dopiero w XIX w. wraz z rozwojem przemysłu, w tym przemysłu chemicznego.

*Pod koniec XVIII w. Francuz Nicolas Leblanc w odpowiedzi na konkurs ogłoszony przez Królewską Akademię Nauk opracował metodę otrzymywania węglanu sodu i sody kaustycznej czyli wodorotlenku sodu z chlorku sodu.*

*Wcześniej źródłem alkaliów były węglan sodu i węglan potasu otrzymywane z popiołu drzewnego lub popiołu z wodorostów. Ale w XVIII-wiecznej Europie zaczynało gwałtownie brakować materiału roślinnego do przeróbki na alkalia. Wynalazek Leblanca i uruchomiona przez niego fabryka były początkiem produkcji na dużą skalę węglanu sodu i wodorotlenku sodu. Dostępność związków alkalicznych na dużą skalę stała się ważnym impulsem do szybkiego rozwoju przemysłu szklarskiego, tekstylnego, papierniczego i produkcji mydła.*

### **Otrzymywanie mydła**

Mydłami nazywamy sole kwasów karboksylowych zawierających od dwunastu do osiemnastu atomów węgla w cząsteczce. Kationami w cząsteczkach mydeł mogą być sód lub potas. Te związki są rozpuszczalne w wodzie i stanowią podstawę





popularnego produktu użytkowego. Mydłami nazywamy też nierozpuszczalne w wodzie sole wapniowe, magnezowe, cynkowe, glinowe i inne (**slajd 2**).

*Niektóre z nierozpuszczalnych w wodzie mydeł także mają zastosowanie w produkcji kosmetyków jako np. dodatki do pudrów i cieni do powiek, ponieważ ułatwiają trwałe sprasowanie sypkich mieszanin i dobrze przylegają do powierzchni skóry po naniesieniu. O takich związkach mówimy, że wykazują dobre właściwości adhezyjne.*

Mydło sodowe można łatwo otrzymać na niewielką skalę korzystając z prostego sprzętu i szkła laboratoryjnego (**slajd 3**).

*W roli elektrycznej łaźni wodnej używanej na pokazie może wystąpić garnek z wodą ustawiony na maszynie elektrycznej, stosowanie chłodnicy zwrotnej nie jest absolutnie konieczne, sączenie gotowego produktu można przeprowadzić na zwykłym lejku szklanym z sączkiem z bibuły; trwa to trochę dłużej niż przy stosowaniu podciśnienia, kolby ssawkowej i lejka Büchnera.*

*Należy pamiętać, że wodorotlenek sodu jest związkiem reaktywnym, silnie żrącym, powodującym trudno gojące się uszkodzenia skóry i tkanek: rozsypany należy starannie zebrać w rękawicach ochronnych lub przy pomocy narzędzi. Po przypadkowym rozlaniu roztworu wodorotlenku należy natychmiast splukać zanieczyszczoną powierzchnię dużą ilością wody.*

Reagenty, ich ilości i sposób postępowania umieszczono na **slajdzie 4**. W przypadku sączenia na zwykłym lejku osad można na końcu odcisnąć w bibule.

Zachodzącą w trakcie ogrzewania reakcję hydrolizy estrów kwasów tłuszczowych (zmydlania) i skład mieszaniny poreakcyjnej przedstawiono na **slajdzie 5**.

Naturalne tłuszcze są mieszaniną estrów glicerolu i kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcuchów węglowodorowych. Łańcuchy tych kwasów są zawsze proste a liczba węgli – parzysta. Wynika to z mechanizmu biosyntezy kwasów tłuszczowych w komórkach żywych organizmów. Najczęściej pojedyncza cząsteczka naturalnego triacyloglicerolu zawiera reszty acylowe trzech różnych kwasów. Dlatego w mieszaninie poreakcyjnej znajdują się sole różnych kwasów, których reszty acylowe były obecne w wyjściowym tłuszczu. W przypadku używanego przez nas smalcu wieprzowego przeważają grupy acylowe zawierające 16 i 18 atomów węgla. Ponadto w mieszaninie znajdzie się glicerol.

### **Rozpuszczalność w wodzie soli sodowych kwasów karboksylowych**

Właściwości soli sodowych różnych kwasów karboksylowych zależą od budowy reszty acylowej (kwasowej).

Octan sodu jest solą bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie. Decyduje o tym budowa grupy karboksylowej, możliwość tworzenia z cząsteczkami wody wiązań wodorowych i jonowy charakter wiązania między anionem karboksylanowym i kationem sodu. Takie związki w wodzie dysocjują na jony. Grupa karboksylowa występująca w postaci anionu jest grupą „lubiącą wodę” czyli grupą **hydrofilową**.

Grupa metylowa połączona z grupą karboksylową nie jest podstawnikiem” lubiącym wodę” ale w tym przypadku jest zbyt mała aby wpłynęła znacząco na rozpuszczalność całej cząsteczki w wodzie.

Druga z kolei sól - maślan sodu (sól kwasu masłowego) nadal jest związkiem dość dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Mimo **hydrofobowego** (nie „lubiącego wody”) podstawnika węglowodorowego o właściwościach całej cząsteczki nadal decyduje hydrofilowa reszta karboksylanowa. Tak zachowują się sole kwasów do dziesięciu atomów węgla w cząsteczce. Właściwości soli kwasów karboksylowych o dwunastu atomach węgla i więcej są trochę inne (**slajd 6**).

### **Właściwości wodnych roztworów palmitynianu sodu i innych związków o podobnej budowie**

Są to związki, w których **dwie części cząsteczki** różnią się bardzo budową i właściwościami – tak bardzo, że jedna część ma powinowactwo do wody i w wodzie dobrze się rozpuszcza a druga część wręcz przeciwnie jest hydrofobowa a rozpuszcza się dobrze w rozpuszczalnikach organicznych i związkach organicznych nie mieszających się z wodą np. w olejach, tłuszczach. Te ostatnie związki nazywamy lipidami - dlatego o mieszających się z nimi lub rozpuszczających się w nich cząsteczkach (lub częściach cząsteczek) mówimy, że mają charakter **lipofilowy**.

Część rozpuszczalna w wodzie to **część hydrofilowa**, część rozpuszczalna w fazie organicznej to **część lipofilowa**. Tak zbudowane cząsteczki mają charakter **amfifilowy**.

*Uwaga! Często określenia” lipofilowy” i” hydrofobowy” są uważane za tożsame i używane wymiennie, w tym wypadku można tak postąpić ale trzeba pamiętać, że istnieją związki hydrofobowe, które wcale nie są lipofilowe.*

Cząsteczki związków o budowie amfifilowej, zachowują się w bardzo charakterystyczny sposób przy rozpuszczaniu w wodzie. Polarna hydrofilowa część cząsteczki jest silnie solwatowana (hydratowana) przez wodę, niepolarna - będzie chciała od tej wody „uciec” dlatego cząsteczki takie gromadzą się samorzutnie na powierzchni wody częścią hydrofobową w stronę powietrza. Powoduje to zmianę fizycznych właściwości powierzchni wody - znaczne **obniżenie jej napięcia powierzchniowego**. Efekt ten jest na ogół widoczny dla obserwatora w postaci łatwo powstającej piany. Kiedy na granicy faz między wodą i powietrzem zabraknie miejsca - reszta rozpuszczonego związku pozostająca z konieczności we wnętrzu fazy wodnej stara się samorzutnie zorganizować w układ najkorzystniejszy energetycznie. Lipofilowe części nie są solwatowane przez wodę na dodatek wyraźnie zaburzają uporządkowany układ wiązań wodorowych między cząsteczkami wody. Po przekroczeniu pewnego stężenia cząsteczek amfifilowych we wnętrzu fazy wodnej następuje samorzutne zorganizowanie ich w kuliste twory zwane **micelami**. W micelach hydrofilowe „głowy” kontaktują się z cząsteczkami wody i są przez nie hydratowane, natomiast lipofilowe „ogony” mają za towarzystwo same siebie. Taki



układ jest korzystniejszy energetycznie dla całego rozpatrywanego układu, dlatego zachodzi samorzutnie. Stężenie po przekroczeniu którego powstają micelle nazywamy **krytycznym stężeniem micelizacji** (*CMC criticalmicelleconcentration*). Spotykana często nazwa surfaktanty od angielskiego *surfactants* to skrót od bardziej obrazowego określenia *surfaceactiveagents* czyli **związki powierzchniowo czynne**.

*To samo można opisać używając bardziej naukowych określeń.*

*Związki o krótkich łańcuchach węglowodorowych rozpuszczają się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych (choć zazwyczaj polarnych: alkohole, etery, estry, węglowodory chlorowcowane). Za rozpuszczalność w wodzie odpowiada część hydrofilowa, za rozpuszczalność w związkach organicznych odpowiada część lipofilowa. W takich związkach hydrofilowa „głowa” ma wystarczające powinowactwo do wody (wiązania wodorowe) aby pociągnąć za sobą lipofilowy „ogon”.*

*Tak samo dzieje się w przypadku homologów o dłuższych łańcuchach węglowodorowych. Tutaj pewien udział mogą też mieć siły van der Waalsa czyli oddziaływania: dipol indukowany-dipol. Cząsteczki wody są dipolami, a w łańcuchu węglowodorowym może nastąpić indukcja dipoli pod wpływem polarnego otoczenia.*

*Z badań wynika, że intensywność sił wzajemnego przyciągania układu się następująco:*

*węglowodór-węglowodór < węglowodór-woda (dipol indukowany-dipol) < woda-woda*

*W ten sposób dzięki solwatacji cała cząsteczka zostaje wciągnięta do wnętrza fazy wodnej mimo, że dla węglowodorowego łańcucha jest to otoczenie nieprzyjazne. Łańcuch węglowodorowy powoduje rozerwanie wiązań wodorowych między cząsteczkami wody w całej objętości rozpuszczalnika. Oczywiście ma to konsekwencje w postaci wzrostu entropii całego układu. Taki wzrost entropii byłby oczywiście mniejszy gdyby następowało rozpuszczanie związku lipofilowego w rozpuszczalniku organicznym niepolarnym. Stąd tendencja do wypychania z wnętrza fazy cząsteczek z długim łańcuchem lipofilowym.*

*Woda jako rozpuszczalnik nie może tolerować dużej liczby cząsteczek amfifilowych w swojej objętości. Jeżeli tylko będzie dostępna jakaś powierzchnia międzyfazowa: gaz, lipofilowa ciecz, ciało stałe – cząsteczki amfifilowe ustawią się na granicy faz: część hydrofilowa pozostanie zanurzona w wodzie, część lipofilowa zostanie wypchnięta do mniej polarnego otoczenia. Siła napędową tego procesu jest możliwość powrotu uporządkowania roztworu wodnego – utworzenia siatki wiązań wodorowych. Nazywa się to efektem hydrofobowym. Powstaje stan równowagi dynamicznej cząsteczki związków powierzchniowo czynnych gromadzą się na granicy faz przy czym tyle samo ulega rozpuszczeniu ile pojawia się na granicy. Maksymalna liczba cząsteczek jaka może skupić się na granicy faz zależy od możliwości ich upakowania (budowa!) i jest ważnym parametrem przy praktycznych zastosowaniach związków powierzchniowo czynnych.*

*Takie zgromadzenie związków powierzchniowo czynnych na powierzchni*

skutkuje zmniejszeniem napięcia powierzchniowego.

Jeżeli stężenie cząsteczek w roztworze będzie większe, zostanie przekroczone krytyczne stężenie micelizacji zaczną formować się spontanicznie micelle.

Zachowanie się roztworów związków powierzchniowo czynnych jest złożoną kombinacją:

- Oddziaływania łańcuchów węglowodorowych z wodą
- Wzajemnego przyciągania węglowodorowych części cząsteczek
- Oddziaływania między hydrofilowymi częściami cząsteczek
- Budową przestrzenną cząsteczek, co ma wpływ na ich upakowanie na granicy faz (**slajd 7**)

Ostatni przykład ze **slajdu 6** – sól sodowa naturalnego kwasu behenowego (22 atomy węgla) mimo obecności grupy karboksalanowej i jonowego wiązania z kationem sodu jest związkiem praktycznie nierozpuszczalnym w wodzie. Decyduje o tym wielkość cząsteczki i długość wybitnie hydrofobowego łańcucha węglowodorowego. Hydrofilowa część tej cząsteczki nie ma dużego wpływu na jej właściwości jako całości. Rozpuszczalność w wodzie jest zbyt mała, żeby cząsteczki mogły zająć całą powierzchnię na granicy faz woda-powietrze a tym bardziej utworzyć micelle. Dlatego sole sodowe i potasowe kwasów karboksylowych zawierających więcej niż 18 atomów węgla w cząsteczce nie wykazują właściwości związków powierzchniowo czynnych.

### **Mechanizm mycia i prania**

Brud gromadzący się na powierzchni skóry, włosów lub tkaniny może mieć charakter hydrofilowy i wówczas łatwo da się zmyć czystą wodą (np. roztwór cukru, soli i innych związków rozpuszczalnych w wodzie) i może mieć charakter lipofilowy.

W drugim przypadku do skutecznego zmycia z powierzchni niezbędne są związki powierzchniowo czynne w stężeniu przekraczającym CMC.

Cząsteczki związków powierzchniowo czynnych przylegają lipofilową częścią do brudnej powierzchni, powodują zmniejszenie sił adhezji między cząstkami brudu i mytej powierzchni umożliwiając ich oderwanie. Same przylegają do mytej powierzchni zapobiegając ponownemu osiadaniu cząstek brudu. Zamykają lipofilowe cząstki we wnętrzu miceli umożliwiając ich splukanie ciepłą lub nawet zimną wodą (**slajd 8 i 9**).

### **Wady mydła**

Mydło jako związek powierzchniowo czynny ma wady:

- Jest solą silnej zasady (wodorotlenek sodu) i słabego kwasu karboksylowego (prawie wszystkie kwasy karboksylowe są kwasami dużo słabszymi od kwasów nieorganicznych). Takie sole rozpuszczone w wodzie hydrolizują i dają odczyn zasadowy. Ponieważ powierzchnia normalnej skóry u ludzi ma naturalny odczyn lekko kwasowy (pH 5,5 – 6), używanie do częstego mycia dającego odczyn zasadowy mydła nie wydaje się korzystne



- Sole kwasów karboksylowych i kationów magnezu, wapnia, żelaza są nierozpuszczalne w wodzie. Dlatego w twardej wodzie zamiast piany i skutecznego działania otrzymujemy osad osadzający się na powierzchni wanny, włosów itp. (**slajd 10**).

### Mydła jako produkty użytkowe

Według obowiązujących w Unii Europejskiej i w wielu innych krajach przepisów na opakowaniu każdego produktu kosmetycznego musi się znaleźć jego skład. Nazwy poszczególnych składników w brzmieniu zgodnym z Międzynarodowym Nazewnictwem Składników Kosmetycznych (INCI International Nomenclature of Cosmetic Ingredients) umieszcza się poczynając od składnika o największym stężeniu, kończąc na tym o najmniejszym stężeniu w produkcie (**slajd 11**).

*Nazwy INCI, najczęściej w języku angielskim wywodzą się z nazw chemicznych lub nazw zwyczajowych poszczególnych surowców, czasami pojawiają się nazwy łacińskie (np. aqua - woda), systematyczne nazwy botaniczne surowców pochodzenia roślinnego; barwniki i pigmenty określa się ich numerami z Color Index.*

Na opakowaniu mydła dla dzieci można przeczytać:

Sodium talowate, sodium cococate, aqua, glycerin, tallow acid, coconut acid, sodium chloride, parfum, allantoin, **tetrasodium EDTA, disodium distyrylbiphenyldisulfonate**, BHT, CI 77891

Z analizy składu mydła dla niemowląt wynika, że wyprodukowano je z łożu pochodzenia zwierzęcego (sodiumtallowate) oleju kokosowego (sodiumcocoate). Obecność wody, gliceryny, wolnych kwasów tłuszczowych z obu surowców oraz chlorku sodu nie dziwi nas, bo znamy już sposób otrzymywania mydła. Ponadto do receptury dodano środek zapachowy (parfum), alantoinę – związek biologicznie czynny przyspieszający gojenie otarć i podrażnień naskórka, i dwa związki tworzące rozpuszczalne sole i kompleksy z kationami metali wielowartościowych odpowiadającymi za twardość wody (tetrasodium EDTA, disodiumdistyrylbiphenyldisulfonate). Ich obecność powinna zniwelować niekorzystne reakcje mydła w twardej wodzie – w każdym razie na powierzchni kostki mydła nic nie powinno się osadzić. Dwa ostatnie składniki to przeciwutleniacz (nienasycone kwasy tłuszczowe z oleju kokosowego łatwo się utleniają pod wpływem tlenu z powietrza) i biały pigment aby kostka mydła ładnie wyglądała.

Mydło toaletowe ma skład bardzo podobny:

Sodium talowate, sodium cococate, aqua, glycerin, parfum, sodium chloride, **disodium phosphate, pentasodium pentetate, tetrasodiumetidronate**, linalool, CI 11680, CI 14700, CI 77891

Pogrubioną czcionką zaznaczono związki tworzące rozpuszczalne kompleksy z metalami dwu- i trzywartościowymi (rada na twardość wody), wymieniono z nazwy związek zapachowy (linalool) ponieważ jest to związek podejrzany o powodowanie alergii u osób wrażliwych i zastosowano barwniki rozpuszczalne w wodzie i biały



pigment (związki oznaczone symbolami CI - colorindex – i identyfikującymi je pięciocyfrowymi numerami) (**slajd 12**).

### **Pochodne kwasu alkilosiarkowego**

W pierwszej połowie XX w wraz z rozwojem przemysłu chemicznego pojawiły się pierwsze całkowicie syntetyczne związki powierzchniowo czynne.

Wad mydła nie mają związki powierzchniowo czynne - pochodne kwasu siarkowego.

Kwas siarkowy jest mocnym kwasem mineralnym posiadającym dwie grupy hydroksylowe. Utworzenie monoestru długołańcuchowego alkoholu tłuszczowego i kwasu siarkowego jest oczywistą drogą do otrzymania związku z hydrofilową „głową”(reszta kwasu siarkowego) i lipofilowym „ogonem”(reszta węglowodorowa z alkoholu tłuszczowego), który w roztworze wodnym zachowa się jak typowy związek powierzchniowo czynny (**slajd 13**).

Alkilosiarczany sodu nie hydrolizują w wodzie, ich roztwory mają odczyn obojętny, ich sole z kationami metali dwu- i trzywartościowych są dobrze rozpuszczalne więc nie wytrąca się żaden osad w twardej wodzie.

Bardzo efektywnie zmywają z powierzchni skóry brud wraz naturalną warstwą tłuszczu (tzw. sebum) powodując czasami podrażnienia skóry. Dają trwałą pianę. Trochę łagodniej działają zmodyfikowane siarczany alkilowe, które zawierają w cząsteczce dodatkowy krótki łańcuch polioksyetylenowy (polieterowy).

Sól sodowa laurylosiarczanu (Sodiumlaurylsulfate) i sól sodowa laurylopolioksyetylenylosiarczanu (Sodiumlaurethsulfate) to najpopularniejsze związki powierzchniowo czynne stosowane w „mydłach” w płynie, żelach do mycia ciała i w szamponach. W przedstawionej na **slajdzie 14** recepturze podstawowym związkiem jest właśnie sodiumlaurethsulfate. Siarczany świetnie sprawdzają się jako podstawowe związki myjące ale nie nadają się do stosowania w proszkach i płynach do prania. W środowisku zasadowym lub kwasowym mają tendencję do hydrolizowania jak wszystkie estry.

### **Pochodne kwasu sulfonowego**

Podstawę wszystkich środków piorących i myjących stosowanych w gospodarstwie domowym stanowią bardziej trwałe sole sodowe kwasu alkilosulfonowego lub alkilofenylosulfonowego (**slajd 15**).

Sulfoniany różnią się od siarczanów budową: w cząsteczce kwasu sulfonowego atom siarki związany jest bezpośrednio z atomem węgla (C—S). To wiązanie jest odporne na hydrolizę i w środowisku kwasowym i zasadowym. Sulfonowanie realizujemy działając kwasem chlorosulfonowym, oleum (stężony kwas siarkowy +SO<sub>3</sub>) lub gazowym tritlenkiem siarki SO<sub>3</sub> na węglowodór alifatyczny lub alkiloaromatyczny.

Od połowy ubiegłego wieku związki te produkuje się na świecie w skali milionów ton. Są tanie, łatwo osiągalne, nie zauważono ujemnych skutków ich stosowania

w ciągu kilkudziesięciu lat, ulegają biodegradacji pod warunkiem, że łańcuchy alkilowe nie są rozgałęzione.

### **Definicja kosmetyku**

Zgodnie z prawem obowiązującym w Polsce i we wszystkich krajach Unii Europejskiej:

Kosmetykiem jest każda substancja przeznaczona do zewnętrznego kontaktu z ciałem człowieka:

- skórą, włosami, wargami, paznokciami, zewnętrznymi narządami płciowymi, zębami i błonami śluzowymi
- jamy ustnej, którego wyłącznym lub głównym celem jest utrzymanie ich w czystości,
- pielęgnowanie, ochrona lub upiększanie.

**Ustawa o kosmetykach** z marca 2001 r oparta na aktach prawnych obowiązujących w krajach Unii Europejskiej określa w zakresie niezbędnym dla zapewnienia bezpieczeństwa i zdrowia ludzi, wymagania dotyczące składu, oznakowania oraz warunki obrotu kosmetykami (**slajd 15**)

Kosmetyki nie są lekami, nie ingerują w funkcjonowanie zdrowego organizmu choć czasami (zwłaszcza w reklamach) ta granica między kosmetykiem a lekiem zaczyna wydawać się dosyć cienka (**slajd 16**).

### **Pomadki do ust**

Są to najbardziej reprezentacyjne kosmetyki z grupy nazywanej kosmetykami kolorowymi lub upiększającymi.

Używano takich form kosmetycznych od setek lat, produkowano je z różnych surowców naturalnych.

W książce Lucyny Ćwierczakiewiczowej znajduje się przepis na pomadkę wykonaną domowym sposobem (**slajd 18**).

Identyfikacja poszczególnych surowców nie sprawia nam i dzisiaj specjalnych trudności poza alkiem. Sto kilkadziesiąt lat temu mógł to być barwnik pochodzenia roślinnego lub barwnik otrzymywany z owadów

Dzisiejsza pomadka do ust to stały żel woskowo- olejowy, w którym fazą ciągłą jest mieszanina stałych wosków a fazą rozproszoną - ciekłe oleje. Pierwszą pomadkę tego typu wyprodukowano w 1883 r. w Amsterdamie – był to właśnie woskowo-olejowy sztyft owinięty w papierek (żeby nie brudzić rąk przy używaniu). Pomadki takie jakimi znamy dzisiaj pojawiły się po I wojnie światowej (lata 20-te, XX w.).

Wygodne opakowanie umożliwiające wysuwanie sztyftu w miarę jego zużycia opracowano i wprowadzono na skalę masową do produkcji w połowie XX w.

Współczesne bazy do produkcji pomadek to wieloskładnikowe mieszaniny stałych wosków różnego pochodzenia i ciekłych olejów syntetycznych i naturalnych (**slajd 19**).

Przepis na zrobienie pomadki jest prosty – technologia polega na starannym wymieszaniu w temperaturze ok. 85 °C wszystkich składników bazy dodaniu do ok. niej ok. 6% wagowych pigmentów rozartych uprzednio z olejem rycynowym na jednolitą zawiesinę, dokładnym wymieszaniu i wylaniu ciepłej masy do specjalnej wylewnicy aby mogła zestalić się w kształt powszechnie znanego sztyftu (**slajd 20**). W tej uproszczonej recepturze nie przewidziano dodawania konserwantów i środków zapachowych. Konserwanty nie są niezbędnym składnikiem pomadek woskowo-olejowych nie zawierających praktycznie fazy wodnej, ponieważ mikroorganizmy, przed rozwojem których chronią konserwanty, mogą rozwijać się tylko w wodzie. W charakterze środków zapachowych dodaje się zazwyczaj aromaty spożywcze – ich zadaniem jest zamaskowanie nie zawsze dobrego zapachu i smaku surowców użytych do produkcji sztyftu .

Cechy dobrej pomadki z punktu widzenia użytkownika, ale także producenta, można w skrócie opisać następująco:

1. Wytrzymałość mechaniczna (nie łamie się, nie kruszy, nie mięknie w temperaturze pokojowej)
2. Brak zanieczyszczeń, dziur i odcisków palców
3. Brak wydzielania się fazy ciekłej, rys i pęknięć
4. Barwa filmu na wargach odpowiada barwie sztyftu
5. Film nie wędruje samorzutnie poza wytyczony obszar powierzchni skóry, nie kruszy się
6. Film dobrze przylega do powierzchni skóry, nie przenosi się łatwo na inne powierzchnie
7. Barwa, powierzchnia i struktura sztyftu nie ulega zmianom w czasie przechowywania i używania

Na pewno nie miała takich właściwości naturalna pomadka Lucyny Ćwierczakiewiczowej. Co więcej nie ma pojedynczych surowców, które nadałyby pomadce większość pożądanych właściwości. Dlatego bazy woskowo-olejowe są zazwyczaj wieloskładnikowymi mieszaninami o starannie dobieranych proporcjach.

### **Woski**

Podstawowymi składnikami wosków naturalnych są estry kwasów tłuszczowych i alkoholi tłuszczowych o długich łańcuchach węglowodorowych. Ich właściwości fizyczne ważne przy wytwarzaniu bazy do produkcji sztyftów przedstawiono na **slajdzie 21**.

**Wosk pszczeli** jest cenionym produktem naturalnym wytwarzanym przez pszczoły. Rzadko jednak stanowi główny składnik bazy woskowej ponieważ:

- jest drogi
- jak wiele produktów naturalnych zawiera kilkadziesiąt lub więcej składników,
- skład i właściwości fizykochemiczne zmieniają się zależnie od źródła surowca, co za każdym razem wymagałoby korekty receptury,



- sam nie zapewnia sztyftowi wystarczającej twardości i wytrzymałości mechanicznej (**slajd 22**).

**Lanolina** ekstrahowana z owczej wełny jest surowcem naturalnym cenionym ze względu na właściwości emulgujące (zapewnia trwałość pomadkom zawierającym niewielką ilość wody), ma dobre właściwości użytkowe (film z lanoliny na ustach jest dobrze odbierany jako miękki, nawilżający, przyjemny w stosowaniu).

Wadą przez lata było podejrzenie o wywoływanie uczuleń: okazało się, że za uczulenia głównie odpowiadają zanieczyszczenia naturalnego surowca – dlatego do celów kosmetycznych i farmaceutycznych używa się lanoliny oczyszczonej lub wręcz przetworzonej chemicznie. Sztyfty z dużą zawartością lanoliny są bardzo miękkie (**slajd 23**).

Twardość pomadkom nadają woski roślinne znane pod nazwami INCI „waxcandelilla” i „waxcarnauba”

(**slajd 24 i 25**).

Dla porządku należy jeszcze wspomnieć o **wosku mikrokrystalicznym**. Tego typu surowce otrzymuje się w wyniku przerobu ropy naftowej, zawierają węglowodory o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych (izoparafiny) o długości od 30 do 70 atomów węgla. Są tanie, trwałe, nie reagują z żadnymi innymi składnikami receptur kosmetycznych, jako zupełnie biernie chemicznie nie są wrażliwe na wilgoć, tlen z powietrza, promieniowanie nadfioletowe. Po wylaniu do formy i zastygnięciu zmniejszają swoją objętość, co ułatwia wyjęcie sztyftu bez uszkodzenia.

### Oleje

Najlepszym olejem do produkcji pomadek okazał się **olej rycynowy**.

Jest on tłoczony lub ekstrahowany rozpuszczalnikami organicznymi z nasion rącznika pospolitego (*Ricinus communis*). Jest to ciepłolubna roślina rosnąca w Azji, Afryce i Ameryce Południowej. Olej rycynowy składa się głównie z estrów glicerolu i kwasu rycynolowego. Rzadko w przyrodzie spotyka się naturalne triacyloglicerole, w cząsteczce których wszystkie trzy grupy acylowe pochodzą z tego samego kwasu. Rzadko też występują w większych ilościach kwasy zawierające w łańcuchu podstawnik hydroksylowy jak to ma miejsce w przypadku kwasu rycynolowego (**slajd 26,27,28**).

Dlatego olej rycynowy ma wyraźne właściwości hydrofilowe, rozpuszcza się w alkoholu etylowym, dobrze zwilża powierzchnię związków hydrofilowych np. tlenków żelaza, tlenku chromu, ditlenku tytanu, dobrze rozpuszcza barwniki.

Olej rycynowy w przewodzie pokarmowym hydrolizuje pod wpływem enzymów trawiennych do gliceryny i wolnego kwasu rycynolowego. Kwas ten drażni ścianki jelit wzmagając ich perystaltykę. Dlatego olej rycynowy nie jest związkiem jadalnym ale był od dawna używany jako środek „na przeczyszczenie”.

Sam rącznik jest rośliną wzbudzającą kontrowersje, ponieważ poza bardzo cennym olejem rycynowym (przed epoką powszechnego wydobywania i przerobu ropy naftowej był to jeden z głównych olejów przemysłowych) zawiera alkaloid rycyninę



i białko rycynę. Rycynina może powodować zatrucia i alergię. Rycyna należy do najsilniejszych trucizn pochodzenia naturalnego i zdarzało się w historii, że stosowano ją w celu wyeliminowania przeciwników (**slajd 29**).

Na szczęście rycyna zupełnie nie rozpuszcza się w tłuszczach, rozkłada się w podwyższonej temperatury, nie ma niebezpieczeństwa, że produkowany na skalę przemysłową olej rycynowy będzie ją zawierał.

Poza olejem rycynowym często w pomadkach stosuje się syntetyczny alkohol oktylododekanol oraz olej parafinowy otrzymywany z ropy naftowej.

### **Barwniki i pigmenty**

Niezbędnym składnikiem pomadek są barwniki i pigmenty (**slajd 30**).

W kosmetykach kolorowych zdecydowanie wolimy stosować pigmenty, które nie rozpuszczają się ani w wodzie ani w olejach, stanowią w tych mediach jedynie zawieszinę cząstek o średnicy poniżej 400 nm. Ludzkie oko nie rozróżnia ich jako osobnych cząstek. Zaletą pigmentów jest fakt, że jako związki nierozpuszczalne nie reagują z powierzchnią skóry ani włosów, nie wnikają w warstwę rogową naskórka ani do struktury włosa i nie zabarwiają ich na trwałe. Każdy barwny makijaż można zmyć po paru godzinach bez śladu. W przypadku pomadek dopuszczamy stosowanie barwników, bo z reguły nikt nie obawia się, że barwnik będzie miał pewne powinowactwo do czerwieni wargowej i zabarwi ją na dłużej.

Pierwszym barwnikiem powszechnie stosowanym we współczesnych pomadkach był karmin.

### **Historia karminu**

W 1519 roku hiszpańscy odkrywcy Ameryki natrafili na terenie obecnego Meksyku na wspaniałą, czerwony barwnik sprzedawany i używany przez miejscową ludność. W Europie nie było wówczas czerwonego barwnika nadającego się do barwienia tkanin o tak wspaniałych właściwościach. Dlatego też karmin był jednym z produktów przywożonych z Nowego Świata i sprzedawanych na europejskich rynkach z dużym zyskiem. Hiszpanie zarobili prawdopodobnie więcej na sprzedaży karminu i kakao niż na złocie, którego tak pożąдали udając się na zamorskie wyprawy. Przez wiele dziesiątków lat pochodzenie karminu było dla europejskich odbiorców tajemnicą pilnie strzeżoną przez hiszpańskich monopolistów.

Owady *Dactylopius coccus* (angielska nazwa - *cochineal* stąd spolszczona nazwa *koszenila* na określenie barwnika) żerują na kaktusach z rodzaju *Opuntia*. Pozbawione skrzydeł samice produkują związek o intensywnie czerwonej barwie. Jest to kwas karminowy należący do grupy naturalnych barwników antrachinonowych. Chroni on je przed innymi drapieżnymi owadami i ptakami – stają się po prostu niesmaczne. Aztekowie i inne ludy zamieszkujące podzwrotnikowe tereny obu Ameryk nauczyli się hodować opuncje i żerujące na nich owady a następnie pozyskiwać czerwony barwnik z ciał zebranych samic.

Budowę chemiczną kwasu karminowego ustalono dopiero w latach 60-tych XX



wieku. Cząsteczka zawiera szkielet antrachinonu podstawiony grupą karboksylową, grupami hydroksylowymi, grupą metylową i cząsteczką glukozy (**slajd 31**).

#### Wzór antrachinonu

Pozyskiwanie tego związku było pracochłonnym i skomplikowanym procesem, z opuncji otrząsano owady do podstawionych płacht lub naczyń, zbiór traktowano gorącą wodą lub gorącym powietrzem w specjalnych piecach, suszono i ekstrahowano roztworem amoniaku. Rozpuszczony w zasadowym roztworze wodnym związek wytrącano w postaci nierozpuszczalnej soli glinu.

#### Fluoresceina

W latach 20-tych XX w. w wyniku rozwoju przemysłu chemicznego szeroko dostępne stały się barwniki syntetyczne. Drogie barwniki naturalne nie wytrzymały z nimi konkurencji. Do pomadek zaczęto powszechnie stosować związki barwne otrzymywane syntetycznie przede wszystkim pochodne fluoresceiny.

Fluoresceina należy do grupy barwników ksantenowych.

#### Szkielet ksantenu

Spośród licznych pochodnych fluoresceiny najlepsze właściwości jako barwnik wykazuje kwas tetrabromofluoresceinowy. W wodnym roztworze zasadowym jest on rozpuszczalną w wodzie solą kwasu karboksylowego po zakwaszeniu z roztworu wodnego wypada nierozpuszczalny lakton. Lakton ten można odsączyć i rozpuścić w rozpuszczalniku organicznym. Barwnik znany pod nazwą **eozyny** przed drugą wojną światową był najpopularniejszym związkiem barwnym stosowanym w pomadkach. (**slajd 32**). Niestety pochodne fluoresceiny stosunkowo często wywołują alergię kontaktową. Okazało się to kłopotliwe nie tylko dla pań używających pomadek ale i dla ich partnerów. We Francji w I połowie XX w. pojawiła się nowa jednostka chorobowa dotycząca mężczyzn - choroba poniedziałku (maladie de lundi). Po prostu wielu panów wracających do pracy w poniedziałek po niedzieli spędzonej w towarzystwie odświeżnie umalowanych pań cierpiało na alergiczne podrażnienia i wypryski skórne. We współczesnych szminkach nie stosuje się wolnej tetrabromofluoresceiny tylko jej nierozpuszczalną sól lak nie wywołującą tak powszechnej alergii.

#### Laki

Laki otrzymuje się praktycznie ze wszystkich rozpuszczalnych w wodzie barwników wytrącając ich nierozpuszczalne sole baru, wapnia lub kompleksy glinu i cyrkonu (**slajd 33**).

Poza lakami w kosmetykach kolorowych, w tym w pomadkach, szeroko stosuje się pigmenty nieorganiczne:

niebieskie jak błękit pruski i ultramaryna, zielony - tlenek chromu, fiolet manganowy, czarną sadzę (C), biały tlenek cynku i ditlenek tytanu oraz tlenki żelaza. Te ostatnie są stosowane przez ludzi jako pigmenty od zarania dziejów ludzkości. Barwne rudy żelaza występują na Ziemi w wielu miejscach. Żelazo tworzy tlenki na

dwóch stopniach utlenienia II i III. Ponadto każdy z tych tlenków krystalizuje w różnych formach krystalicznych, znane też są tlenki mieszane Fe(II) i Fe(III). Wszystkie formy są barwne począwszy od żółtego goetytu (uwodniony tlenek żelaza II) poprzez czerwony hematyt ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), brązowy magemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) do czarnego hematytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Pigmenty nieorganiczne i laki otrzymywane z barwnych związków organicznych pozwalają na produkcję pomadek i innych kosmetyków barwnych we wszystkich kolorach tęczy.

