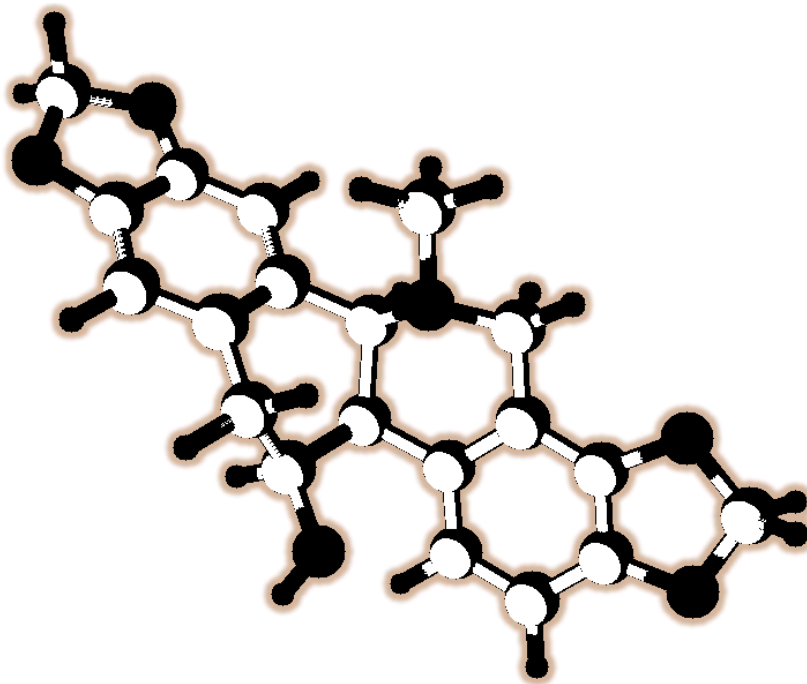


# CHEMIA FIZYCZNA



FIZYKOCHEMIA CIECZY

## Etap 0. i 1.

### ZADANIE 1.

#### Równowaga ekstrakcyjna

W temperaturze 298 K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ fenol – woda – benzen. Uzyskany układ dwufazowy rozdzielono na fazę wodną i benzenową. Oznaczono stężenie fenolu w poszczególnych fazach. Doświadczenie powtórzono z innymi ilościami składników. Otrzymane równowagowe stężenia fenolu,  $c_w$  – w fazie wodnej i  $c_b$  – w fazie benzenowej, podaje poniższa tabelka.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c_w$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	101,3	366,0
$c_b$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	279,0	2978,0

Przeprowadzono również badania magnetycznego rezonansu jądrowego, które wykazały, że fenol w wodzie występuje w postaci monomerów, natomiast w fazie benzenowej w znacznym stopniu asocjuje tworząc dimery.

#### Polecenia:

- Oblicz współczynnik podziału fenolu między fazę benzenową i wodną.
- Oblicz stałą równowagi reakcji dimeryzacji:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$ .
- Spróbuj wyjaśnić dlaczego fenol pozostaje w postaci monomerów w wodzie, a ulega dimeryzacji w benzenie.

Uwaga: współczynnik podziału dotyczy równowagowych stężeń tego samego indywiduum chemicznego w dwóch fazach.

### ZADANIE 2.

#### Ekstrakcja jonów metali

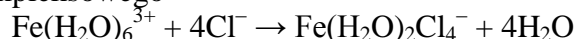
W układzie dwóch nie mieszających się faz ciekłych woda – rozpuszczalnik organiczny ekstrakcją nazywa się proces przemieszczania masy z fazy wodnej do fazy organicznej. Przykładem może być ekstrakcja bromu czy jodu, przez typowe rozpuszczalniki niepolarne (chloroform, toluen), które barwią się odpowiednio na kolor pomarańczowy i fioletowy. Pozwala to wykryć w roztworze śladowe ilości bromków lub jodków obok siebie, jeśli zastosuje się selektywne utlenianie tych jonów.

W chemii analitycznej szczególne znaczenie ma ekstrakcja jonów metali, wykorzystywana do rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, wykrywania i oznaczania poszczególnych składników z uwagi na charakterystyczne zabarwienie ekstrahowanych połączeń.

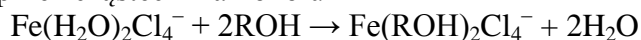
Ekstrakcja jonów metali ze środowiska wodnego wymaga zastąpienia cząsteczek wody w miejscach koordynacyjnych atomu centralnego innymi ligandami, które nadałyby jonom metali charakter hydrofobowy. Takimi ligandami mogą być cząsteczki rozpuszczalników organicznych zawierających atomy tlenu, np. alkohole, etery, czy ketony, które ogólnie nazywa się rozpuszczalnikami solwatującymi. Ponadto, aby utworzone połączenia były zdolne do ekstrakcji, muszą być pozbawione ładunku elektrycznego. Taki warunek spełniają agregaty złożone z protonowanego rozpuszczalnika organicznego (kation) i kompleksowego anionu zawierającego badany jon metalu oraz hydrofobowe ligandy.

Przykładem może być ekstrakcja chlorkowego kompleksu żelaza(III) alkoholem izoamylowym. Wyróżnia się następujące etapy:

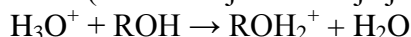
- tworzenie anionu kompleksowego



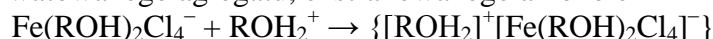
- solwatacja anionu przez cząsteczki alkoholu



- protonowanie cząsteczki alkoholu (lub inaczej solwatacja jonu hydroniowego)



- powstawanie solwatowanego agregatu, ekstrahowanego alkoholem



Znane są też układy asocjacyjne nie wymagające solwatacji. Należą do nich pary jonowe złożone z dużych kationów organicznych, takich jak jon tetrafenyloarsoniowy lub kationowych barwników, jak rodamina B, fiolet metylowy i dużych anionów np.  $\Gamma^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ . Te asocjaty można ekstrahować rozpuszczalnikami niepolarnymi.

Zastosowanie ekstrakcji do rozdzielania i wykrywania jonów jest szczególnie przydatne, gdy należy wykryć niewielkie ilości jonów wobec przeważających ilości innych jonów. Ekstrakcja barwnych połączeń metali może stanowić podstawę do spektrofotometrycznego oznaczania.

#### Wykrywanie śladowych ilości żelaza(III) wobec większych ilości chromu(III)

W środowisku kwaśnym żelazo(III) tworzy z jonami tiocyjanianowymi ( $\text{SCN}^-$ ) barwny kompleks, który może być ekstrahowany rozpuszczalnikiem solwatującym. Pozwala to wykryć śladowe ilości żelaza wobec innych, barwnych jonów, które nie tworzą kompleksów tiocyjanianowych.

Do intensywnie zielonego, kwaśnego roztworu zawierającego jony Cr(III) i prawdopodobnie niewielkie ilości jonów Fe(III) dodano kilka kropli 10% roztworu tiocyjanianu potasu a następnie wytrząsnięto z 1 cm<sup>3</sup> ketonu metyloizobutyloвого. Warstwa cieczy organicznej zabarwiła się na czerwono, co świadczy o obecności żelaza.

#### Polecenia:

- Przedstaw mechanizm ekstrakcji tiocyjanianowego kompleksu żelaza ketonem metyloizobutylowym.
- Określ, jakie warunki muszą być spełnione, by ekstrakcji halogenkowego kompleksu żelaza(III) można było dokonać stosując rozpuszczalniki niepolarne, takie jak chloroform, chlorek metylenu.
- Zaproponuj sposób ekstrakcyjnego wydzielenia Fe(II) wiedząc, że jony te tworzą kompleks z 1,10-fenantroliną.

### ZADANIE 3.

#### Równowaga podziałowa

Równowagi podziałowe substancji między dwa różne ośrodki (fazy) stanowią fizykochemiczną podstawę metod rozdzielania mieszanin. Rozdzielanie mieszanin realizowane jest przy wykorzystaniu różnych technik, np. różnorodnych odmian chromatografii oraz ekstrakcji, której dotyczy to zadanie.

Metoda ekstrakcyjna polega najczęściej na wykorzystaniu równowagi podziału substancji między wodę i rozpuszczalnik organiczny, niemieszający się z wodą. Na przykład, chcąc wydzielić pewien składnik (rozpuszczalny w rozpuszczalniku organicznym) ze złożonego roztworu wodnego, można ten roztwór wymieszać z rozpuszczalnikiem organicznym. Po ustaleniu się równowagi oraz wyraźnym rozdzieleniu się warstw: organicznej i wodnej, można odzielić warstwę organiczną zawierającą interesujący składnik.

Stosunek stężeń składnika w fazie organicznej,  $c_{\text{org}}$ , i wodnej,  $c_w$ , opisuje stała podziału,  $K$ :

$$K = \frac{c_{\text{org}}}{c_w}$$

Dla przykładowej substancji X stała podziału  $K = 10$ . Jaki % tej substancji pozostanie w roztworze wodnym, jeżeli:

- ze 100 cm<sup>3</sup> roztworu wodnego ekstrahowano tę substancję 100 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego?
- ze 100 cm<sup>3</sup> roztworu wodnego ekstrahowano tę substancję porcją 50 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika organicznego i po oddzieleniu go przeprowadzono ekstrakcję drugą porcją 50 cm<sup>3</sup> tego samego rozpuszczalnika organicznego?

### ZADANIE 4.

#### Ekstrakcja jonów metali

W układzie dwóch niemieszających się faz ciekłych woda–roztwór organiczny, ekstrakcją nazywa się proces przemieszczania masy z fazy wodnej do fazy organicznej. W chemii analitycznej szczególne znaczenie ma ekstrakcja jonów metali, wykorzystywana do rozdzielania mieszanin wieloskładnikowych, wykrywania i oznaczania poszczególnych składników, z uwagi na charakterystyczne zabarwienie ekstrahowanych połączeń.

Ekstrakcja jonów metali ze środowiska wodnego wymaga zastąpienia cząsteczek wody w miejscach koordynacyjnych atomu centralnego innymi ligandami, które nadałyby jonom metali charakter hydrofobowy i umożliwiły ich przejście do rozpuszczalnika organicznego. Utworzone połączenia, aby były zdolne do ekstrakcji, muszą być pozbawione ładunku elektrycznego.

Odczynniki chelatujące HA, takie jak 8-hydroksychinolina (oksyna), kupferon, dimetylogliksym, ditizon, dietyloditiokarbaminian sodu, są dwufunkcyjnymi ligandami (dwa atomy ligandowe w cząsteczce takie jak N, O, S) i jednocześnie jednoprotowymi kwasami. W wysycionych koordynacyjnie chelatach wewnętrznych odczynnik chelatujący zobojętnia ładunek jonu metalu oraz zajmuje wszystkie miejsca koordynacyjne. Dobierając właściwe pH fazy wodnej można prowadzić ekstrakcję bardziej selektywną, ekstrahować kompleksy metali o większej trwałości z bardziej kwasowego roztworu. Oprócz doboru pH, o selektywności ekstrakcji decyduje wybór odpowiedniego odczynnika chelatującego i zastosowanie środków maskujących. Obecne w roztworze wodnym inne ligandy mogą tworzyć z jonem metalu trwałe połączenie, uniemożliwiające ekstrakcję jonu.

Do parametrów ilościowych opisujących proces ekstrakcji należą: stała podziału  $P$ , współczynnik podziału  $D$  i procent ekstrakcji  $\%E$ . Stała podziału  $P = \frac{c_o}{c_w} = \text{const}$  w stałej temperaturze w stanie równowagi, gdzie  $c_o$  – stężenie w fazie organicznej,  $c_w$  – stężenie w fazie wodnej substancji w tej samej postaci;

Współczynnik podziału  $D = \frac{\sum c_o}{\sum c_w}$ , gdzie  $\sum c_o$  to suma stężeń wszystkich form substancji w fazie organicznej,  $\sum c_w$  to suma stężeń wszystkich form substancji w fazie wodnej.

Procent ekstrakcji  $\%E = \frac{100 \cdot D}{D + \frac{V_w}{V_o}}$ , gdzie  $V_o$  i  $V_w$  to odpowiednio objętości fazy organicznej i fazy wodnej.

Jak widać efektywność procesu ekstrakcji zależy od współczynnika podziału i stosunku objętości faz. Można też zauważyć, że korzystniej jest prowadzić ekstrakcję kilku mniejszymi porcjami rozpuszczalnika organicznego niż jedną większą porcją. W praktyce laboratoryjnej najlepiej korzystać z układów charakteryzujących się wysokim współczynnikiem podziału, dzięki czemu można ograniczać objętość fazy organicznej, co z kolei prowadzi do zagęszczenia i wzrostu czułości metody wykrywania i oznaczania.

Zastosowanie ekstrakcji do rozdzielania i wykrywania jonów jest szczególnie przydatne, gdy należy wykryć niewielkie ilości jonów wobec przeważających ilości innych jonów. Ekstrakcja barwnych połączeń metali może stanowić podstawę do spektrofotometrycznego oznaczania.

#### Oznaczanie miedzi(II) w obecności żelaza(III)

W celu oznaczenia zawartości jonów miedzi(II) w mieszaninie soli, próbkę tej mieszaniny o masie 0,25 g rozpuszczono, przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełniono do kreski wodą. Pobrano 25 cm<sup>3</sup> roztworu, dodano do niego niewielką ilość winianu sodowo-potasowego, oraz roztworu Na<sub>2</sub>EDTA aby zamaskować przeszkadzające jony, np. żelaza, manganu, niklu czy kobaltu. Za pomocą amoniaku doprowadzono pH do wartości 8,5, a następnie dodano roztworu Na-DDTK (dietyloditiokarbaminianu sodu), który z jonami miedzi tworzy brunatny osad, nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w chloroformie. Otrzymaną mieszaninę o objętości 30 cm<sup>3</sup> wytrząsano w rozdzielaczu kolejno z dwiema porcjami po 10 cm<sup>3</sup> chloroformu. Oba ekstrakty wprowadzono do kolby miarowej o pojemności 50 cm<sup>3</sup> i uzupełniono chloroformem do kreski.

Za pomocą spektrofotometru dokonano pomiaru absorbancji chloroformowego roztworu dietyloditiokarbaminianu miedzi(II), przy długości fali 436 nm w kuwecie o długości drogi optycznej 10 mm. Absorbancja wyniosła 0,344.

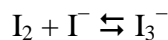
Wykonano krzywą wzorcową  $A = f(c_{Cu})$ . W tym celu przygotowano ekstrakty chloroformowe dietyloditiokarbaminianu miedzi(II) biorąc do ekstrakcji 0, 1, 2, 4, 6 i 8 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego o stężeniu jonów miedzi(II) wynoszącym 10 µg·cm<sup>-3</sup>. Ekstrakty przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>, uzupełniono do kreski chloroformem i wymieszano. Zmierzono absorbancję przygotowanych roztworów w takiej samej kuwecie jak roztworu badanego uzyskując odpowiednio absorbancje: 0,012; 0,125; 0,248; 0,435; 0,657 i 0,865.

#### Polecenia:

- Określ, jaka była zawartość miedzi w badanej próbce.
- Oszacuj współczynnik podziału dietyloditiokarbaminianu miedzi, wiedząc, że po przeprowadzeniu ekstrakcji (w sposób opisany wyżej) w fazie wodnej pozostało 0,4% miedzi.

**ZADANIE 5.****Równowaga kompleksowania jodu anionami jodkowymi**

W roztworze wodnym zawierającym jod  $I_2$  i jony jodkowe  $I^-$  przebiega odwracalna reakcja:



W celu wyznaczenia stałej równowagi  $K_c$  tej reakcji można wykorzystać fakt, że w układzie zawierającym jod i dwa niemieszające się rozpuszczalniki: n-heksan i wodę ustala się w danej temperaturze równowaga opisana przez prawo podziału Nernsta:

$$k = \frac{c_{\text{org}}(I_2)}{c_{\text{aq}}(I_2)}, \quad T = \text{const}$$

Wykonano następujące doświadczenia:

- Wytrząsano 20 cm<sup>3</sup> roztworu jodu w n-heksanie i 150 cm<sup>3</sup> wody, po rozdzielaniu pobrano 2 cm<sup>3</sup> fazy organicznej i 50 cm<sup>3</sup> fazy wodnej, które następnie zmiareczkowano 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wyniki miareczkowania: faza organiczna – V<sub>1</sub>(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 9,5 cm<sup>3</sup>; faza wodna – V<sub>2</sub>(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 6,9 cm<sup>3</sup>.
- Wytrząsano 20 cm<sup>3</sup> roztworu jodu w n-heksanie i 40 cm<sup>3</sup> 0,1 M wodnego roztworu KI, po rozdzielaniu pobrano 5 cm<sup>3</sup> fazy organicznej i 5 cm<sup>3</sup> fazy wodnej, które następnie zmiareczkowano 0,01 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wyniki miareczkowania: faza organiczna – V<sub>3</sub>(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 5,1 cm<sup>3</sup>; faza wodna – V<sub>4</sub>(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 11,8 cm<sup>3</sup>.

Polecenia:

- Napisz wyrażenie na stałą równowagi  $K_c$  reakcji jodu z jonami jodkowymi.
- Napisz równanie reakcji przebiegającej podczas miareczkowania. Podaj wzór strukturalny produktu utleniania anionu tiosiarczanowego.
- W oparciu o podane wyniki doświadczeń, oblicz wartość współczynnika podziału jodu  $k$  w układzie dwufazowym heksan–woda.
- Podobnie oraz stałej równowagi  $K_c$  wspomnianej reakcji. Przyjmij, że reagenty jonowe występują wyłącznie w fazie wodnej. Skomentuj otrzymany wynik.

**ZADANIE 6.****Równowagi fazowe: rozpuszczalność wzajemna dwu cieczy**

W celu określenia wzajemnej rozpuszczalności fenolu (A) i wody (B) próbkę roztworu o masie 26,0 g i składzie  $A/B = 75/25$  (%<sub>wag</sub>) wprowadzono do termostatowanego naczynia. Po dodaniu określonej ilości wody  $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$  utworzoną dwufazową mieszaninę ogrzewano do zaniku zmętnienia. Podano poniżej temperatury rozpuszczania w funkcji  $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ :

$$p = 1 \text{ bar}$$

$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>
$t_r$ [°C]	44,5	58,5	63,0	64,2	65,0	65,5	65,0	65,0

$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>200</b>
$t_r$ [°C]	65,0	64,0	63,0	61,0	59,0	57,0	54,0

Polecenia:

1. Przedstaw te wyniki w układzie  $T(x_A)$ ,  $p = 1 \text{ bar}$  ( $x_A$  – ułamek molowy składnika A).
2. Narysuj orientacyjny diagram fazowy w układzie  $T(x_A)$  ( $p = 1 \text{ bar}$ ). Oszacuj współrzędne punktu krytycznego, czyli temperatury zaniku obszaru dwufazowego w całym zakresie składów.
3. Jakie wnioski dotyczące wpływu temperatury na rozpuszczalność fenolu i wody można wyciągnąć?
4. Próbkę mieszaniny fenolu (20,0 g) i wody (60,0 g) termostatowano w temp. 60,0 °C. W oparciu o tzw. regułę dźwigni określ ilość i skład każdej z faz w otrzymanym układzie dwufazowym.

## Etap 2.

### ZADANIE 7.

#### Równowagi fazowe

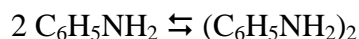
W temperaturze 298K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ anilina – woda – toluen. Uzyskany układ dwufazowy rozdzielono na fazę wodną i toluenową. Oznaczono stężenie aniliny w poszczególnych fazach. Doświadczenie powtórzono dwukrotnie z różnymi ilościami składników. Otrzymane równowagowe stężenia aniliny,  $c_t$  – w fazie toluenowej i  $c_w$  – w fazie wodnej, podane są w tabeli.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c_t$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	0,181	1,006
$c_w$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	0,0232	0,102

Przeprowadzono również badania NMR, które wykazały, że anilina w wodzie występuje w postaci pojedynczych cząsteczek (monomerów) natomiast w fazie toluenowej częściowo asocjuje tworząc dimery (podane w tabeli stężenie  $c_t$  jest sumarycznym stężeniem obu form przeliczonym na monomery).

#### Polecenia:

a) Wyprowadź zależność pomiędzy stałą równowagi reakcji dimeryzacji (K):



a współczynnikiem podziału (k) aniliny między fazę toluenową i wodną (przyjmij oznaczenia:  $c_{tM}$  - stężenie monomerów aniliny w fazie toluenowej,  $c_{tD}$  - stężenie dimerów aniliny w fazie toluenowej).

b) Oblicz wartość współczynnika podziału (k) oraz wartość stałej równowagi reakcji dimeryzacji (K).

c) Oblicz stosunek stężenia dimerów do stężenia monomerów w fazie toluenowej (r) w dwóch doświadczeniach.

d) Wyjaśnij w 2-3 zdaniach, dlaczego anilina w wodzie pozostaje w postaci monomerów, a w toluenie ulega dimeryzacji.

Uwaga: współczynnik podziału dotyczy równowagowych stężeń tego samego indywiduum chemicznego w dwóch fazach.



## Etap 3.

### ZADANIE 8.

#### Równowaga ciecz-para w układzie dwuskładnikowym. Destylacja z parą wodną

Destylacja z parą wodną jest wygodną metodą wydzielania i oczyszczania niezbyt lotnych i jednocześnie wrażliwych termicznie substancji organicznych. Warunkiem koniecznym odpowiedniej lotności z parą wodną jest słaba rozpuszczalność tych substancji w wodzie. Rozwiązując poniższe zadanie zapoznasz się z podstawami termodynamicznymi tego procesu. Przedmiotem rozważań jest równowaga ciecz-para w układzie 1,3,5-trimetylobenzen (mezytylen, TMB) – woda. Standardowe temperatury wrzenia i entalpie parowania tych związków (tzn. pod ciśnieniem standardowym  $p^0 = 1000 \text{ hPa}$ ) wynoszą:

	$T_w \text{ [K]}$	$\Delta H_{\text{par}} \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
1,3,5-trimetylobenzen	438	45
woda	373	40

- Na podstawie równania Clausiusa-Clapeyrona oblicz wartości prężności równowagowych wody i TMB dla kilku (5–6) wybranych temperatur  $T$  w przedziale 363–373 K. Obliczone wartości podaj w hektopaskalach z dokładnością do liczb całkowitych. Scałkowane równanie Clausiusa-Clapeyrona, po przyjęciu pewnych założeń upraszczających, ma następującą postać:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{\Delta H_{\text{par}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_w} \right)$$

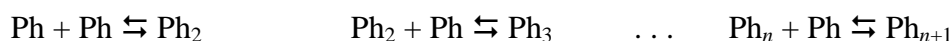
- Oszacuj (z dokładnością do jednego stopnia), w jakiej temperaturze mieszanina wody i TMB zacznie wrzeć pod ciśnieniem  $p = 1000 \text{ hPa}$ .
- Oszacuj skład pary w punkcie azeotropowym i narysuj orientacyjnie fragment diagramu fazowego układu w pobliżu tego punktu (pod ciśnieniem  $p = 1000 \text{ hPa}$ ). Przyjmij dla uproszczenia, że woda nie miesza się z TMB.
- Oblicz jaka minimalna (teoretyczna) ilość wody jest potrzebna do przedestylowania z parą wodną 100 g TMB.
- Wskaż, która z poniższych substancji powinna być lotna, a która nielotna z parą wodną.
  - benzoesan etylu,
  - nitrobenzen.
  - kwask aminooctowy (glicyna),
  - 1,4-dihydroksybenzen (hydrochinon),

W każdym przypadku uzasadnij krótko odpowiedź.

### ZADANIE 9.

#### Asocjacja i równowagi fazowe

Fenol (Ph) w roztworze w czterochlorku węgla jest silnie zasocjowany tworząc większe, prawdopodobnie łańcuchowe grupy cząsteczek (asocjaty)  $\text{Ph}_2$ ,  $\text{Ph}_3$  itd., ogólnie  $\text{Ph}_n$ , przy czym stopień agregacji  $n$  może osiągać bardzo duże, praktycznie "nieskończone" wartości. Wyniki pomiarów absorpcji światła o długości fali 2968 nm (pasmo absorpcji podczerwieni przez grupy  $-\text{OH}$ ) można wyjaśnić przyjmując, że wszystkie kolejne reakcje asocjacji:



mają tę samą wartość stałej równowagi  $K$ .

Inaczej jest w roztworach wodnych, gdzie fenol występuje wyłącznie w postaci pojedynczych cząsteczek (monomerów) ze względu na tworzące się silniejsze wiązania wodorowe fenol – woda niż fenol - fenol.

W dwóch doświadczeniach przeprowadzonych w temperaturze 298 K doprowadzono do równowagi trójskładnikowy układ fenol - woda - czterochlorek węgla wprowadzając do układu różne ilości fenolu. Uzyskany układ dwufazowy rozdzielono na fazę wodną i organiczną. Oznaczono stężenia równowagowe fenolu w poszczególnych fazach, a otrzymane wyniki podaje poniższa tabela (stężenie fenolu w fazie wodnej oznaczono jako  $a$  natomiast całkowite stężenie fenolu w fazie czterochloroku węgla jako  $c$ ). Należy przyjąć brak rozpuszczalności wody w czterochloroku węgla i odwrotnie.

	doświadczenie 1	doświadczenie 2
$c$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	1,536	2,903
$a$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	0,137	0,158

Proponujemy wprowadzenie następujących oznaczeń stężeń monomerów i asocjatów w czterochloroku węgla: monomer –  $[\text{Ph}]$ , dimer –  $[\text{Ph}_2]$ , trimer –  $[\text{Ph}_3]$  i  $n$ -mer –  $[\text{Ph}_n]$ .

#### Polecenia:

1. Wyprowadź zależność całkowitego stężenia fenolu w fazie organicznej ( $c$ ) od stężenia w fazie wodnej ( $a$ ), od stałej równowagi reakcji asocjacji ( $K$ ) i od współczynnika podziału fenolu między fazę organiczną i fazę wodną ( $k$ ).
2. Oblicz wartości stałej równowagi ( $K$ ) wspólnej dla wszystkich reakcji asocjacji, oraz współczynnika podziału fenolu między fazę organiczną i fazę wodną ( $k$ ).
3. Wyprowadź zależność średniej liczby cząsteczek fenolu ( $n$ ) w asocjatach  $\text{Ph}_n$  od stężenia fenolu w fazie wodnej ( $a$ ), od stałej równowagi asocjacji ( $K$ ), i od współczynnika podziału fenolu między fazę organiczną i fazę wodną ( $k$ ).
4. Oblicz wartości  $n$  (średniej liczby cząsteczek fenolu w asocjatach  $\text{Ph}_n$ ) w dwóch doświadczeniach.

#### Wskazówki:

Termodynamiczna stała równowagi, zgodnie z przyjętymi zasadami, jest bezwymiarowa i w obliczeniach używa się stężeń podzielonych przez jednostkowe stężenia standardowe. Należałoby zatem wprowadzić stężenia standardowe, np. dla monomerów  $c_1^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$  i podobnie, odpowiednie stężenia standardowe asocjatów, co skomplikowałoby zapis równań. Dlatego proponujemy posłużenie się w rozwiązaniu zadania stężeniową stałą równowagi, która ma jednostkę, ale jest liczbowo równa termodynamicznej stałej równowagi i zabieg ten w żaden sposób nie zmieni sposobu rozwiązania zadania, ani nie wpłynie na jego wynik.

W rozwiązaniu zadania pojawiają się sumy pewnych ciągów liczbowych czyli szeregi nieskończone, ale zbieżne. Przypominamy odpowiednie wzory:

Suma ciągu geometrycznego o ilorazie kolejnych wyrazów  $x < 1$  wynosi:

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n + \dots = (1-x)^{-1} \quad (\text{I})$$

Różniczkując obie strony powyższego szeregu otrzymujemy kolejny szereg:

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots + nx^{n-1} + \dots = (1-x)^{-2} \quad (\text{II})$$